

518,713

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



22 DEC 2004



(43) 国際公開日
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003053 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08G 61/10, 61/12, H05B 33/14, C09K 11/06, C09D 11/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008050
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 25 日 (25.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-185712 2002 年 6 月 26 日 (26.06.2002) JP
特願2002-281218 2002 年 9 月 26 日 (26.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学工業株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8550 大阪府 大阪市 中央区

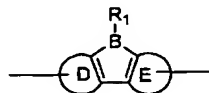
北浜四丁目5番33号 Osaka (JP). 関西ティー・エル・オー株式会社 (KANSAI TECHNOLOGY LICENSING ORGANIZATION CO., LTD.) [JP/JP]; 〒600-8815 京都府 京都市 下京区中堂寺栗田町93番地 Kyoto (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 玉尾 皓平 (TAMAO, Kohei) [JP/JP]; 〒606-8301 京都府 京都市 左京区吉田泉殿町44-14 Kyoto (JP). 山口 茂弘 (YAMAGUCHI, Shigehiro) [JP/JP]; 〒464-0083 愛知県 名古屋市 千種区北千種1-9-1-214 Aichi (JP). 北野 真 (KITANO, Makoto) [JP/JP]; 〒305-0005 茨城県 つくば市 天久保2-13-10-303 Ibaraki (JP). 小林 諭 (KOBAYASHI, Satoshi) [JP/JP]; 〒305-0005 茨城県 つくば市 天久保2-13-10-201 Ibaraki (JP). 関根 千津

/続葉有/

(54) Title: POLYMER AND POLYMERIC LUMINESCENT ELEMENT COMPRISING THE SAME

(54) 発明の名称: 高分子化合物及びそれを用いた高分子発光素子



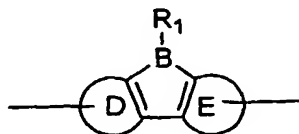
(1)

(57) Abstract: A polymer characterized by comprising repeating units represented by the following formula (1) and having a number-average molecular weight, in terms of polystyrene, of 10^3 to 10^8 . (1) (In the formula, R_1 represents hydrogen, alkyl, alkoxy, alkylthio, aryl, aryloxy, arylthio, arylalkyl, arylalkoxy, arylalkylthio, arylalkenyl, arylalkynyl, amino, substituted amino, silyl, substituted silyl, silyloxy, substituted silyloxy, monovalent hetero-

cyclic group, or halogeno; and rings D and E each represents an optionally substituted aromatic ring.)

(57) 要約:

下記式 (1) で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物:



(1)

(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基又はハロゲン原子を示す; D環及びE環は置換基を有していてもよい芳香環を示す)。

WO 2004/003053 A1



(SEKINE, Chizu) [JP/JP]; 〒300-4249 茨城県 つくば市
洞下100-19 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 浅村 皓 , 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
100-0004 東京都 千代田区 大手町2丁目2番1号 新大
手町ビル331 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,
LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高分子化合物及びそれを用いた高分子発光素子

5 技術分野

本発明は、高分子化合物とその製造方法、該高分子を含むインク組成物、該高分子化合物を用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある）に関する。

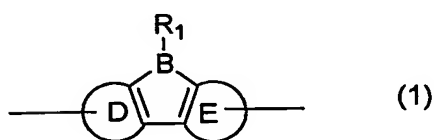
背景技術

- 10 高分子量の発光材料や電荷輸送材料は低分子系のそれとは異なり、溶媒に可溶で、塗布法により発光素子における発光層や電荷輸送層を形成できることから、種々検討されている。その例としては、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリフェニレン誘導体などが知られている。

発明の開示

- 15 本発明の目的は、発光材料や電荷輸送材料等として使用可能な新規な高分子化合物、その製造方法、該高分子化合物を用いた高分子発光素子を提供することにある。

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記式（1）



- 20 で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物が、発光材料、電荷輸送材料等として使用可能であることを見出し本発明を完成した。

発明を実施するための最良の形態

上記式（1）中、D環及びE環はそれぞれ独立に芳香環を示す。

- 25 該芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、ペリレン環、テトラセン環、ペンタセン環等の芳香族炭化水素環；ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、キノリン環、イ

- ソキノリン環、キノキサリン環、キナゾリン環、アクリジン環、フェナントロリン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、チオフェンオキシド環、ベンゾチオフェンオキシド環、ジベンゾチオフェンオキシド環、チオフェンジオキシド環、ベンゾチオフェンジオキシド環、ジベンゾチオフェンジオキシド環、フラン環、ベンゾフラン環、ジベンゾフラン環、ピロール環、インドール環、ジベンゾピロール環、シロール環、ベンゾシロール環、ジベンゾシロール環、ボロール環、ベンゾボロール環、ジベンゾボロール環などの複素芳香環が挙げられる。中でも、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、及びアントラセン環が、より好ましい。
- 10 D環及びE環は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、
- 15 イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、及びシアノ基から選ばれる置換基を有していてもよい。

- ここに、アルキル基としては、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよい。炭素数は通常1～20程度であり、好ましくは3～20である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル
- 20 基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジ
- 25 メチルオクチル基が好ましい。

アルコキシ基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよい。炭素数は通常1～20程度であり、好ましくは3～20である。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ

基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチル
5 オキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

アルキルチオ基は、直鎖、分岐又は環状のいずれでもよい。炭素数は通常1~20程度であり、好ましくは3~20である。具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリ
10 フルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

アリール基は、炭素数は通常6~60程度であり、好ましくは7~48である。具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-
20 アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。ここに、アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環を持つもの、独立した
25 ベンゼン環又は縮合環2個以上が直接又はビニレンなどの基を介して結合したものが含まれる。

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、i-プロピルオキシ、ブトキシ、i-ブトキシ、t-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオ

キシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

C₁~C₁₂アルキルとして具体的には、メチル、エチル、プロピル、i-ブ
ロピル、ブチル、i-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシ
5 ル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、3, 7-ジメ
チルオクチル、ラウリルなどが例示される。

アリールオキシ基としては、炭素数は通常6~60程度であり、好ましくは7
~48である。具体的には、フェノキシ基、C₁~C₁₂アルコキシフェノキシ
基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチル
10 オキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、C₁~C₁₂アル
コキシフェノキシ基、C₁~C₁₂アルキルフェノキシ基が好ましい。

アリールチオ基としては、炭素数は通常6~60程度であり、好ましくは7~
48である。具体的には、フェニルチオ基、C₁~C₁₂アルコキシフェニルチ
オ基、C₁~C₁₂アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチ
15 ルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示され、C₁~C₁₂アルコ
キシフェニルチオ基、C₁~C₁₂アルキルフェニルチオ基が好ましい。

アリールアルキル基は、炭素数は通常7~60程度であり、好ましくは7~4
8である。具体的には、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルブチル
基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニ
20 ルオクチル基などのフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、フェニル-C₁~C₁₂
アルキル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~
C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂
アルキル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキル基などが例示され、C₁~
C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキル基、C₁~C₁₂アルキルフェ
25 ニル-C₁~C₁₂アルキル基が好ましい。

アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7~60程度であり、好ましくは7~
48である。具体的には、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニル
プロトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプ
チロキシ基、フェニルオクチロキシ基などのフェニル-C₁~C₁₂アルコキシ

基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基が好ましい。

アリールアルキルチオ基は、炭素数は通常7～60程度であり、好ましくは7～48である。具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチオ基が好ましい。

アリールアルケニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、好ましくは8～48である。具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

アリールアルキニル基は、炭素数は通常8～60程度であり、好ましくは8～48である。具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

置換アミノ基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基から選ばれる1又は2個の基で置換されたアミノ基をいい、炭素数は通常1～60程度であり、好ましくは2～48である。

- 具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、*i*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、*i*-ブチルアミノ基、*t*-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、カルバゾイル基などが例示される。
- 20 置換シリル基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1個の複素環基から選ばれる1、2又は3個の基で置換されたシリル基をいい、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは3~48である。

- 具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリ-*i*-プロピルシリル基、ジメチル-*i*-プロピルシリル基、ジエチル-*i*-プロピルシリル基、*t*-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、

- $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリーp-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロピルオキシシリル基、トリーi-プロピルシリル基、ジメチルーi-プロピルシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、などが例示される。
- 5
- 10 置換シリルオキシ基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基から選ばれる1、2又は3個の基で置換されたシリルオキシ基をいい、炭素数は通常1~60程度であり、好ましくは3~48である。
- 具体的には、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリプロピルシリルオキシ基、トリーi-プロピルシリルオキシ基、ジメチルーi-プロピルシリルオキシ基、ジエチルーi-プロピルシリルオキシ基、t-ブチルシリルジメチルシリルオキシ基、ペンチルジメチルシリルオキシ基、ヘキシルジメチルシリルオキシ基、ヘプチルジメチルシリルオキシ基、オクチルジメチルシリルオキシ基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリルオキシ基、ノニルジメチルシリルオキシ基、デシルジメチルシリルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチル-ジメチルシリルオキシ基、ラウリルジメチルシリルオキシ基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリーp-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、t-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基、トリメトキシシリルオキシ基、トリエトキシシリルオキシ基、トリプロピルオキシシリルオキシ基、トリーi-プロピルシリルオキシ基、ジメチルーi-プロピルシリル
- 15
- 20
- 25

リルオキシ基、メチルジメトキシシリルオキシ基、エチルジメトキシシリルオキシ基、などが例示される。

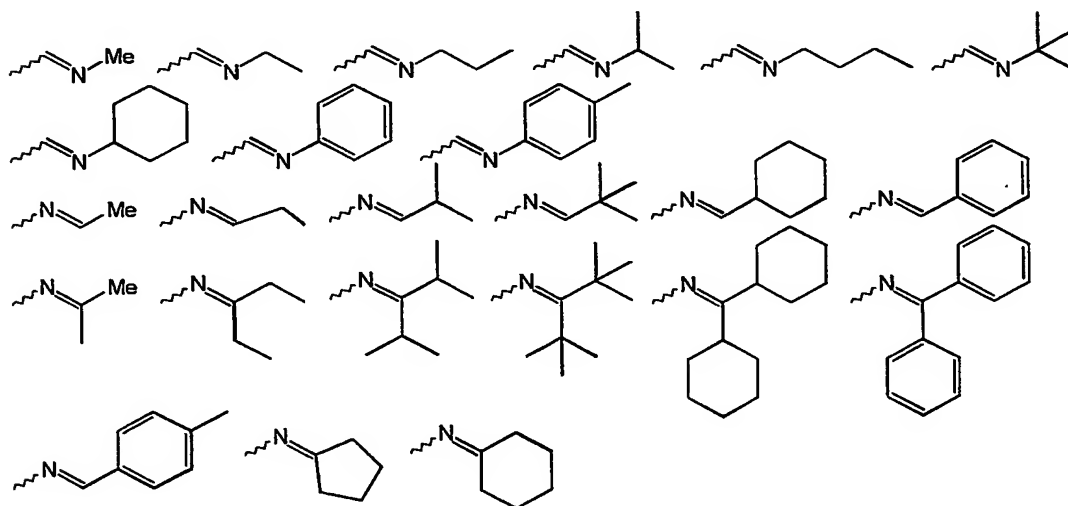
ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が例示される。

アシル基は、炭素数は通常2～20程度であり、好ましくは2～18である。

5 具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

アシルオキシ基は、炭素数は通常 2 ～ 20 程度であり、好ましくは 2 ～ 18 である。具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、
10 イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオ
ロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

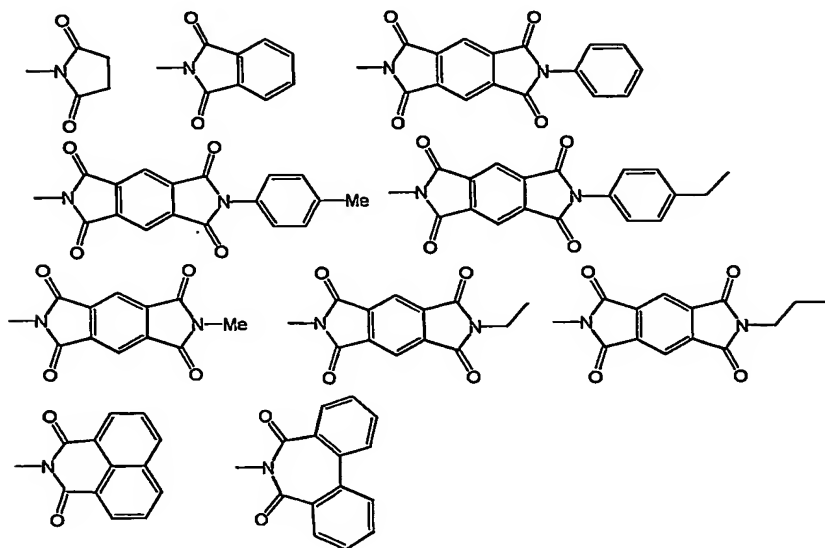
イミノ基は、炭素数は通常2～20程度であり、好ましくは2～18である。
具体的には、以下の構造式で示される化合物などが例示される。



15 アミド基は、炭素数は通常1～20程度であり、好ましくは2～18である。
 具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミ
 ド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズア
 ミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロ
 アミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオ
 20 ロベンズアミド基などが例示される。

イミド基は、炭素数は通常4～20程度であり、好ましくは6～18である。

具体的には、以下の構造式で示される基などが例示される。



上記例示において、Meはメチル基を示す。

- 1 価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子 1 個を除いた残りの原子団を
- 5 いい、炭素数は通常 3 ～ 60 程度であり、好ましくは 4 ～ 20 である。なお、複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、燐、硼素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピ
- 10 リジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

- 置換カルボキシル基は、通常炭素数 2 ～ 60 程度であり、好ましくは 2 ～ 48 である。アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は 1 価の複素環基で置
- 15 換されたカルボキシル基をいい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、*i*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-
- 20

ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフル
 オロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオ
 ロプトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフル
 オロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボ
 5 ニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。

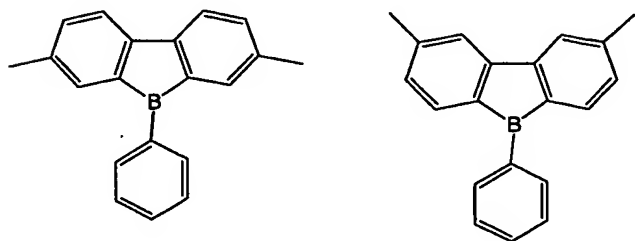
上記置換基の例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、
 分岐又は環状のいずれか又はそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場
 合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル
 10 基、シクロヘキシル基、4-C₁~C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示
 される。また、2つのアルキル鎖の先端が連結されて環を形成していてもよい。
 更に、アルキル鎖の一部のメチル基やメチレン基がヘテロ原子を含む基や、一つ
 以上のフッ素で置換されたメチル基やメチレン基で置き換えられていてもよく、
 それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

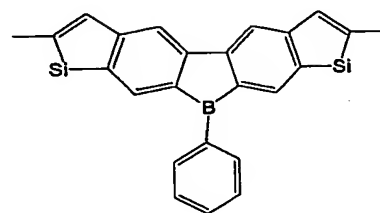
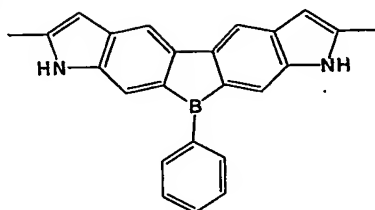
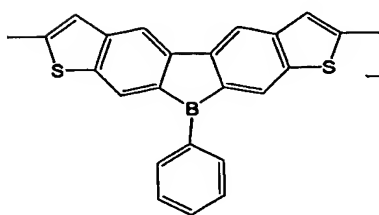
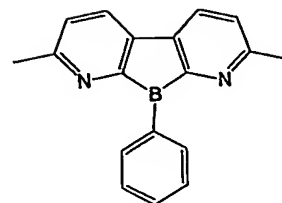
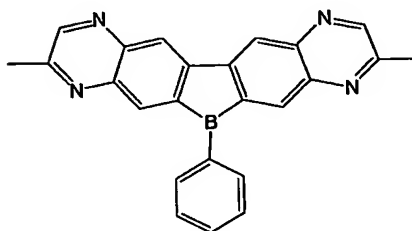
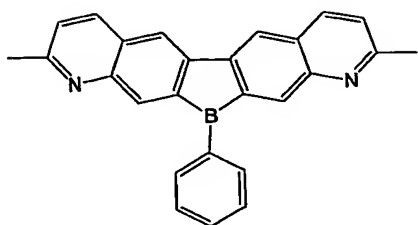
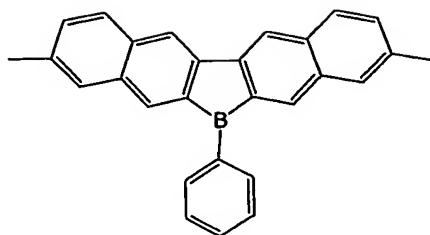
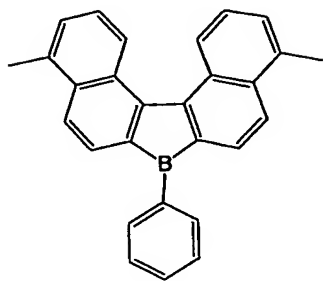
前記式(1)におけるR₁は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキル
 15 チオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、
 アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリ
 ールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリル
 オキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基又はハロゲン原子を示す。

R₁としてのアルキル基、アルコキシ基等の具体例としては、D環及びE環の
 20 置換基として挙げたアルキル基、アルコキシ基等と同じものを挙げることもでき
 る。

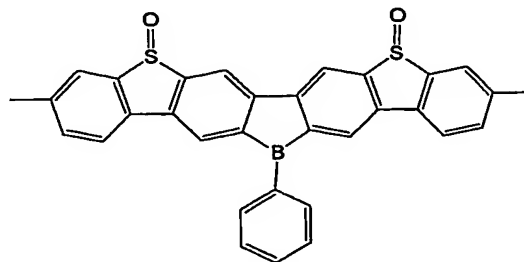
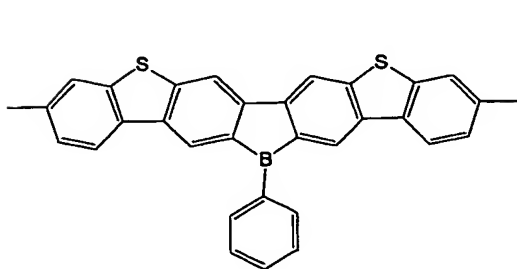
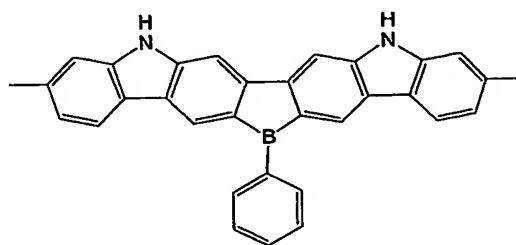
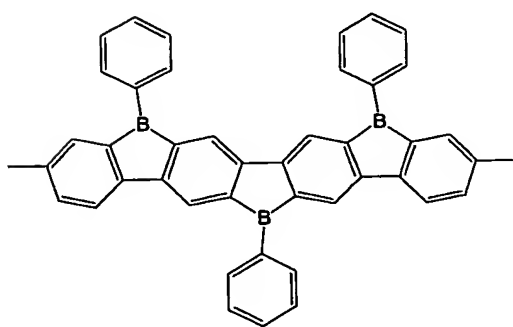
R₁は、好ましくは、アルキル基、アリール基、置換アミノ基、1価の複素環
 基であり、より好ましくは、アリール基、置換アミノ基、1価の複素環基である。

式(1)で示される繰り返し単位の基本構造として、以下のものが示される。

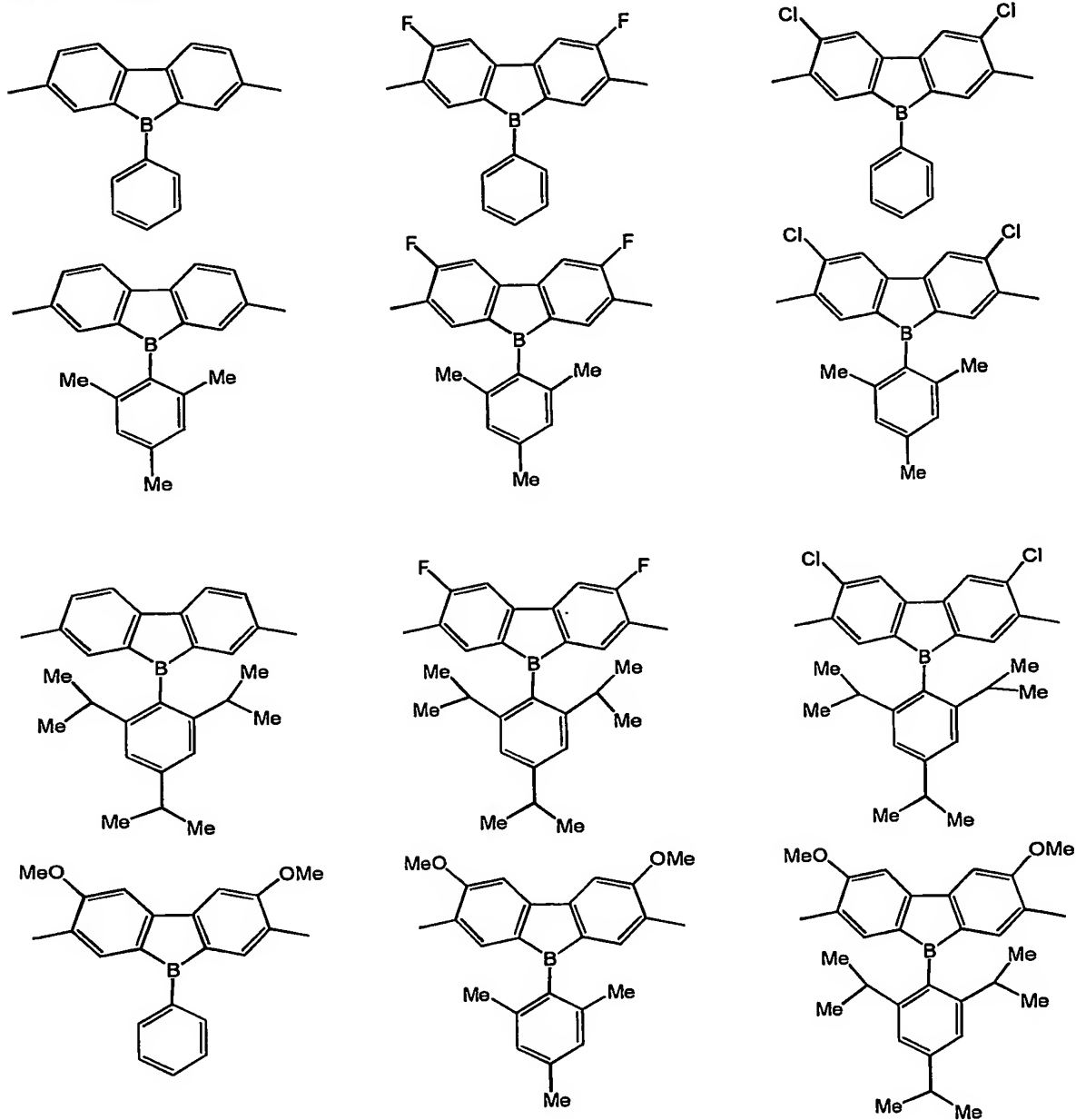


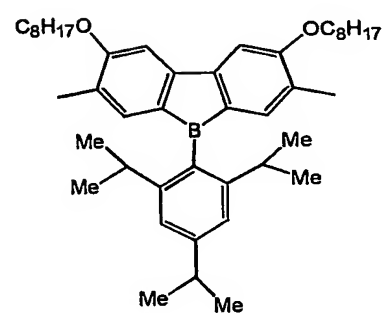
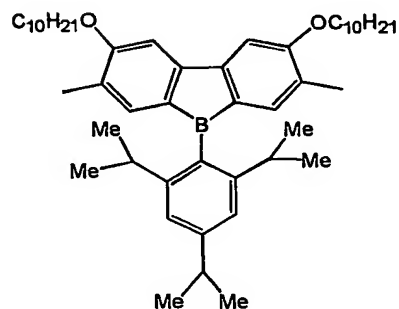
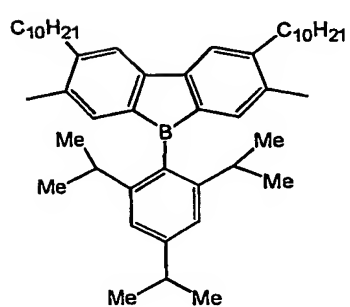
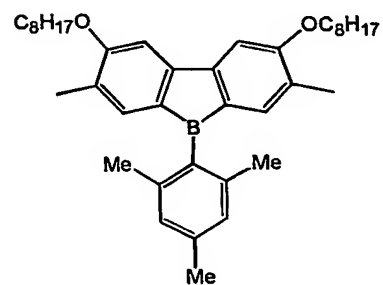
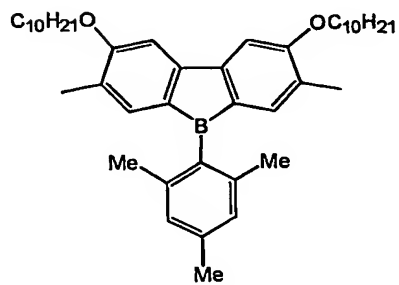
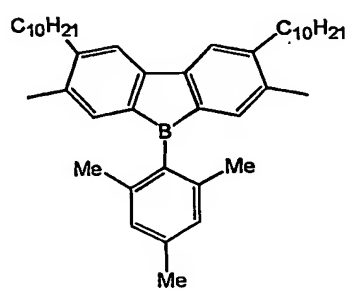
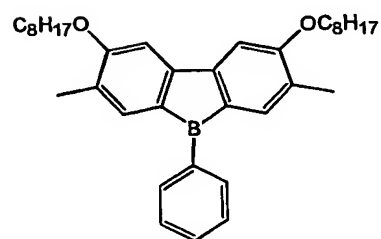
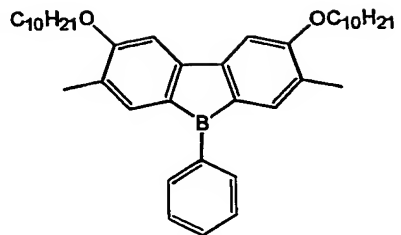
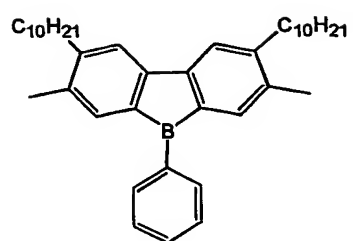


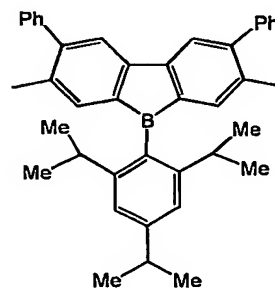
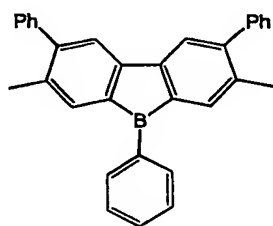
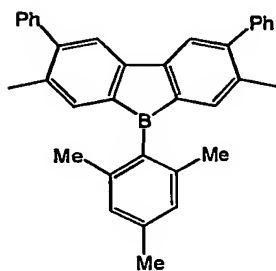
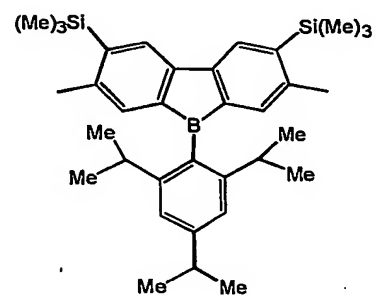
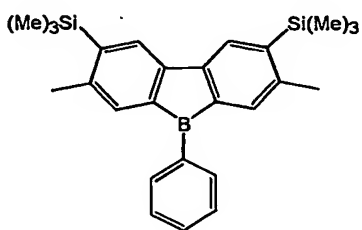
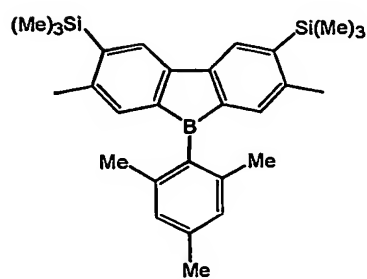
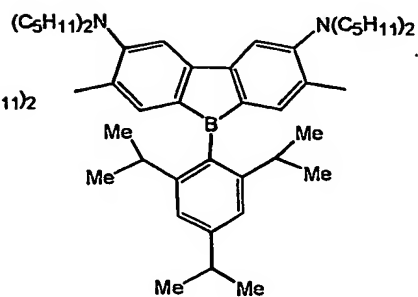
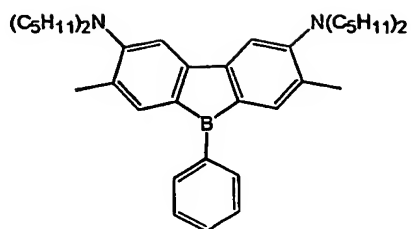
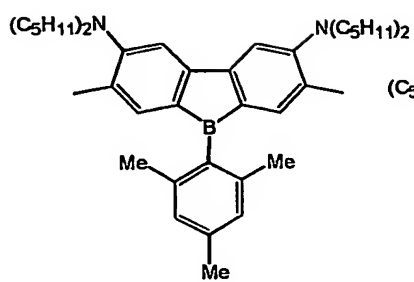
5

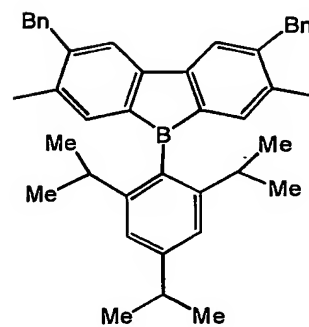
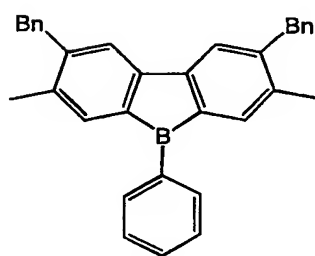
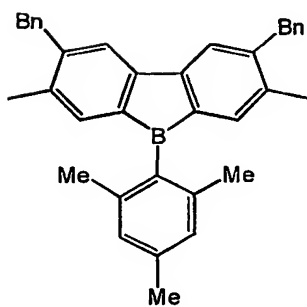
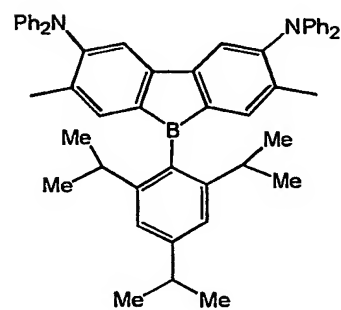
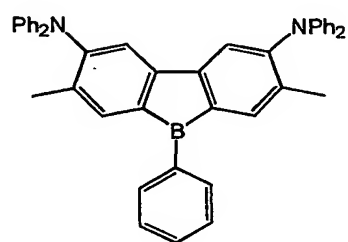
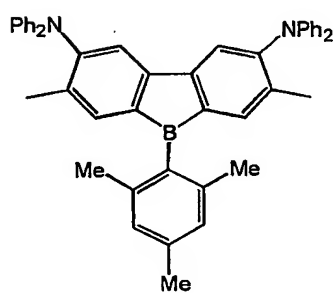
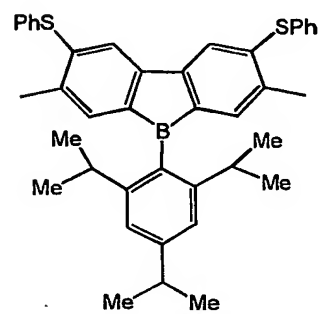
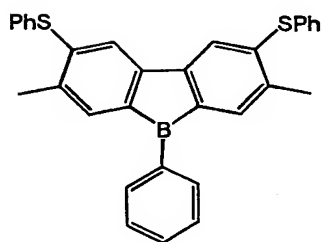
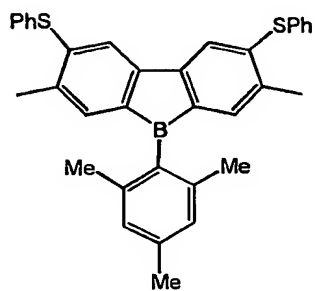
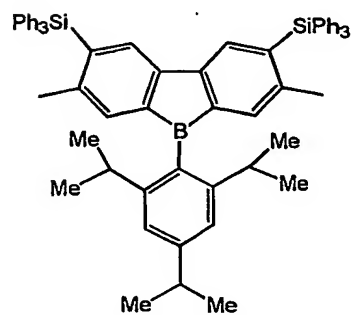
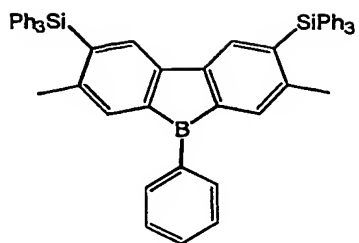
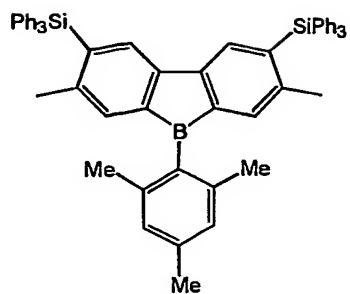


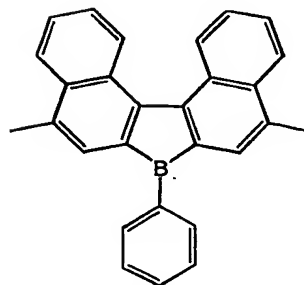
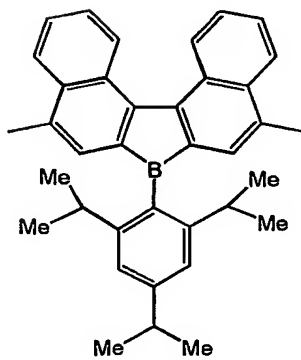
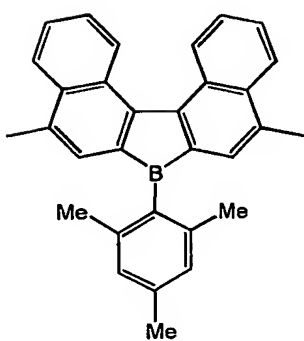
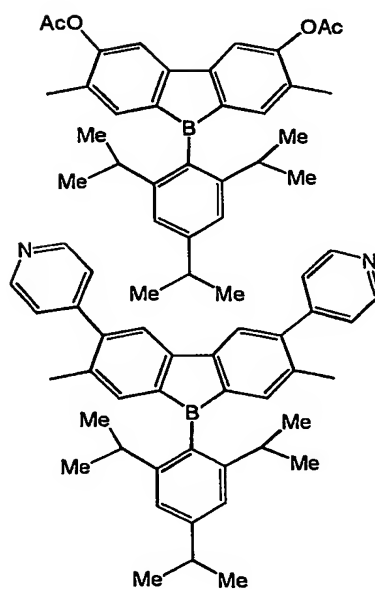
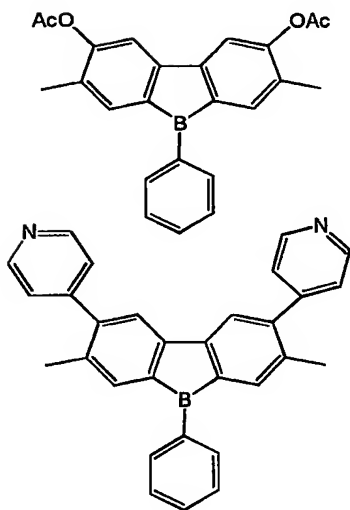
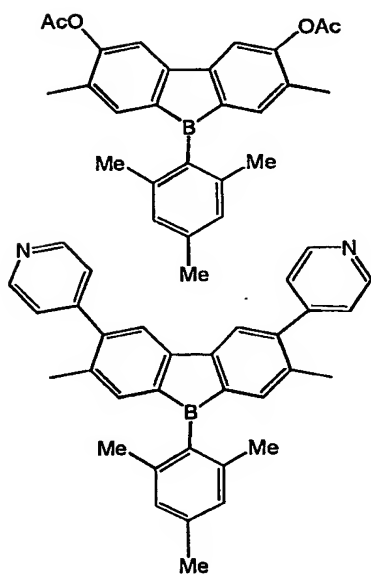
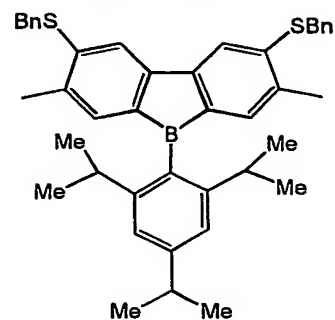
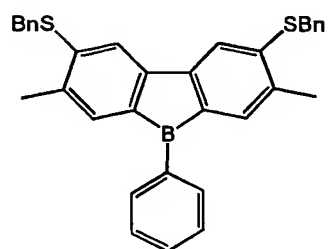
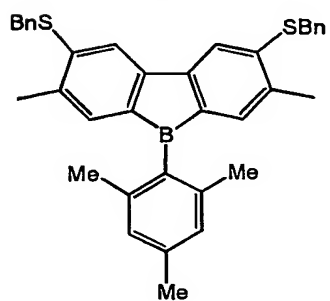
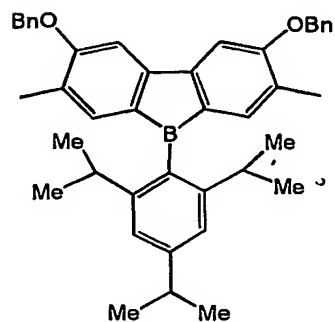
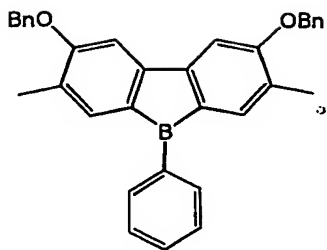
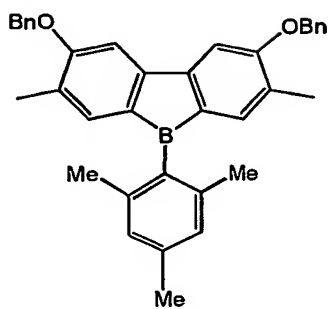
式（１）で示される繰り返し単位としては、具体的には、以下の繰り返し単位があげられる。

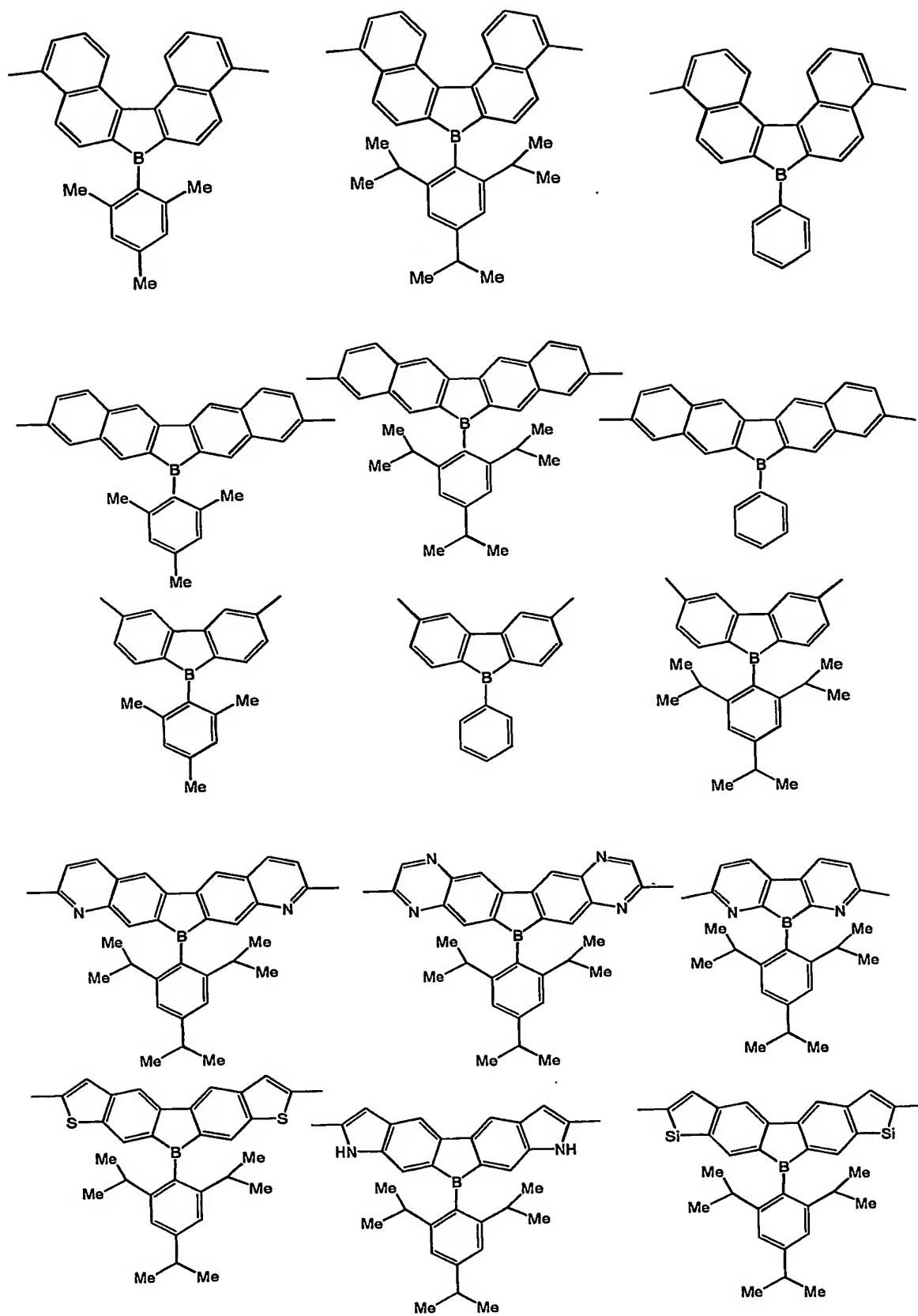


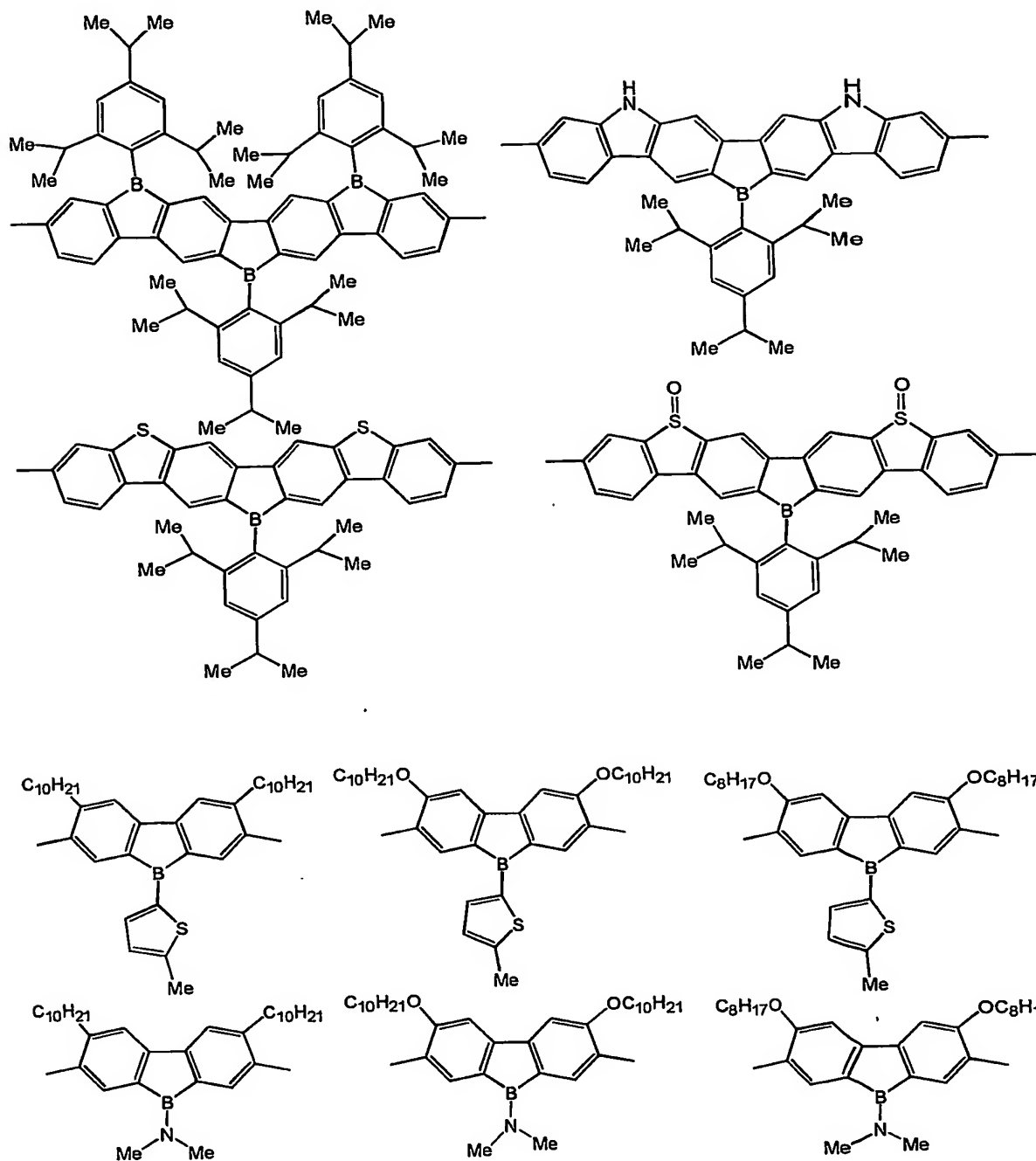












式中、それぞれMeはメチル基を、Phはフェニル基を、Bnはベンジル基を、

5 Acはアセチル基を示す。

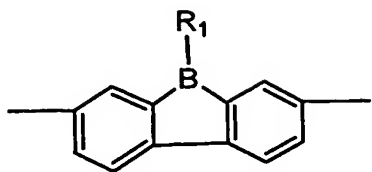
上記式(1)において、高分子化合物の溶解性を高める観点、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点等からは、D環及び/又はE環がアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、ア

- リールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基及びシアノ基からなる群から選ばれる置換基を
- 5 有することが好ましい。アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アミノ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、フッ素原子、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基及びシアノ基がより
- 10 好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基が更に好ましい。アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又は置換アミノ基が特に好ましい。

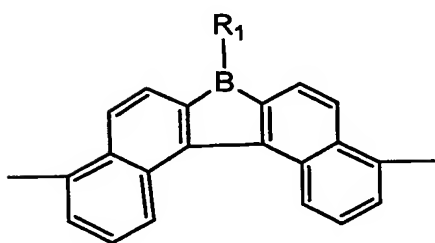
- 高分子化合物の溶媒への溶解性を高めるためには、式 (1) の R_1 に環状又は
- 15 分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。また、D 環及び E 環の置換基の 1 つ以上に、炭素数 3 以上の直鎖状、又は環状若しくは分岐のあるアルキル鎖が含まれることが好ましい。

また、D 環及び E 環としては、芳香族炭化水素環が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環が更に好ましい。

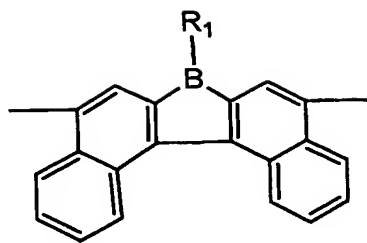
- 20 中でも、下記式 (2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4) 又は (2-5) から選ばれる繰り返し単位が特に好ましい。



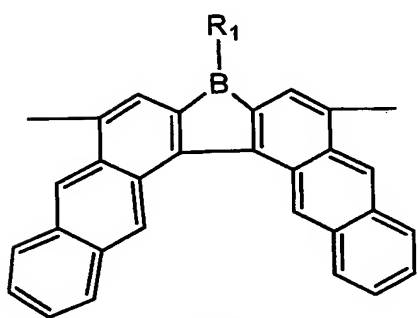
(2-1)



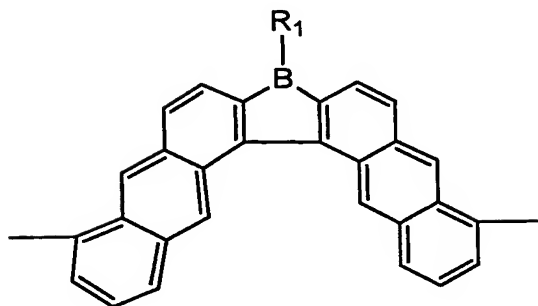
(2-2)



(2-3)



(2-4)

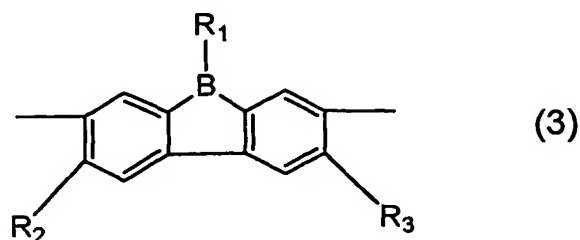


(2-5)

高分子化合物の溶解性を高める観点、発光波長を変化させる観点、発光効率を高める観点等からは、ベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環は1つ以上の置換基を有していることが好ましく、好ましい置換基は、前述の式(1)のD環及び/又はE環が有する好ましい置換基と同じである。また該置換基の1つ以上に、炭素数3以上の直鎖状、又は環状若しくは分岐のあるアルキル鎖が含まれることが更に好ましい。

- 5 式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)又は(2-5)において、
 10 R_1 は、式(1)におけるそれと同じ基を表す。

中でも、式(2-1)で示される繰り返し単位がより好ましく、下記式(3)で示される繰り返し単位が特に好ましい。



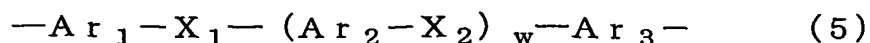
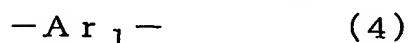
式中、 R_1 は、式(1)におけるそれと同じ基を表す。 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す。

R_2 及び R_3 として、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又は置換アミノ基が好ましい。

上記式(1)、式(2-1)～(2-5)及び式(3)に示される繰返し単位において、 R_1 がアルキル基、アリール基、置換アミノ基、1価の複素環基であることが好ましく、より好ましくはアリール基、置換アミノ基、1価の複素環基である。特に好ましくは、2, 4, 6位にアルキル基を有するフェニル基、ジアルキルアミノ基、チエニル基である。

本発明の高分子化合物において、式(1)で示される繰返し単位の量は、本発明の高分子化合物の有する全繰返し単位に対して、通常1～100モル%であり、好ましくは20～90モル%である。

本発明の高分子化合物は、蛍光強度を高める観点から、異なる置換基を有する、同じ式(1)で示される繰返し単位同士の共重合体、又は式(1)で示される繰返し単位と、それ以外の繰返し単位を、少なくとも1種類以上含む共重合体が好ましい。本発明の高分子化合物が含むことができる、式(1)で示される繰返し単位以外の繰返し単位としては、下記式(4)、式(5)、式(6)、式(7)で示される繰返し単位が好ましい。



式中、 Ar_1 、 Ar_2 、及び Ar_3 はそれぞれ独立に、アリーレン基、2価の複

素環基又は金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。X₁ は、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R_{22})-$ 、又は $-(SiR_{23}R_{24})_y-$ を示す。X₂ は、 $-CR_{20}=$

$CR_{21}-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R_{22})-$ 、又は $-(SiR_{23}R_{24})_y-$ を示す。R₂₀ 及び R₂₁ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール

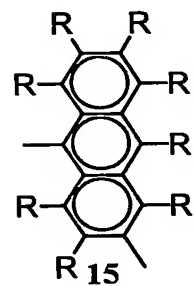
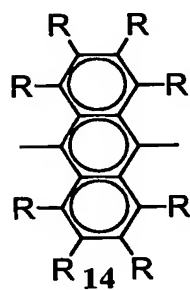
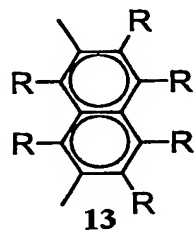
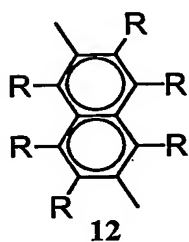
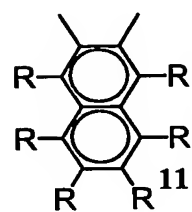
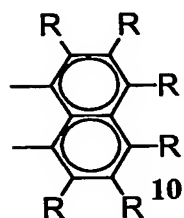
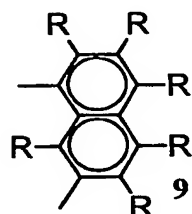
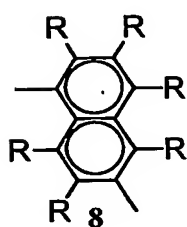
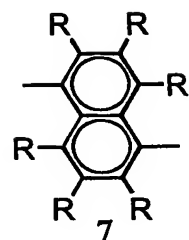
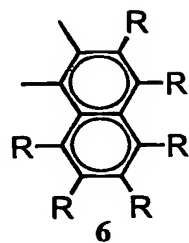
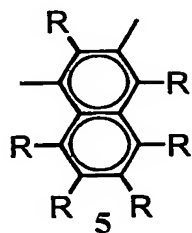
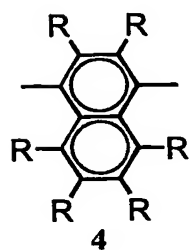
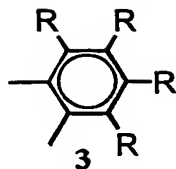
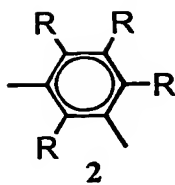
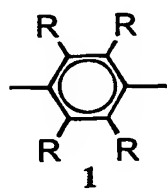
5 基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す。

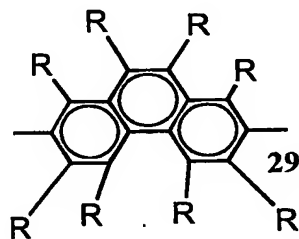
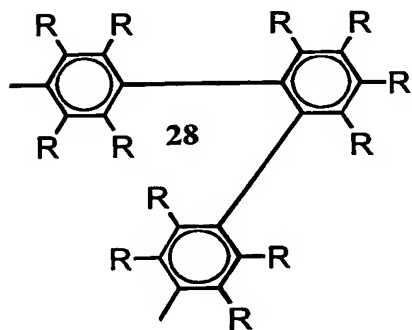
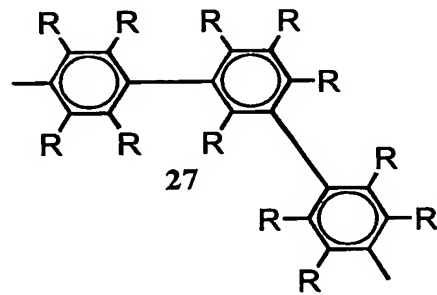
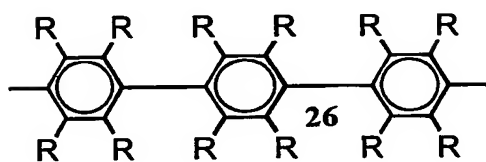
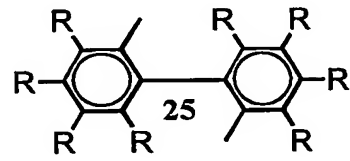
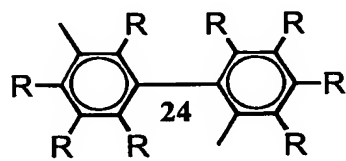
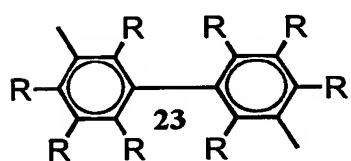
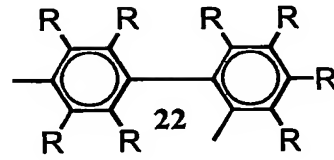
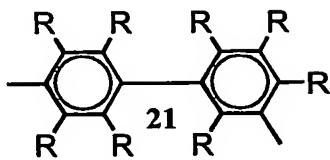
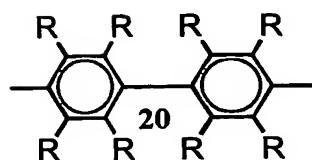
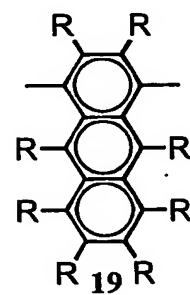
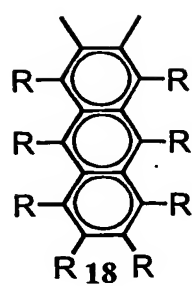
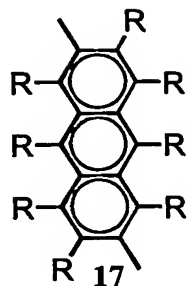
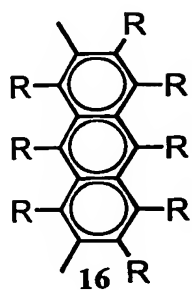
R₂₂、R₂₃ 及び R₂₄ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基又はアリールアルキル基を示す。w は 0 ~ 1 の整数を示す。

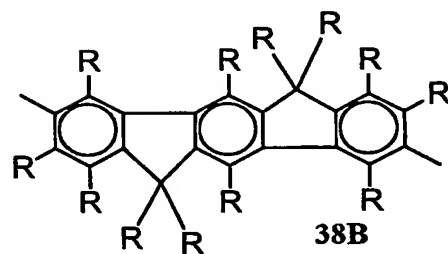
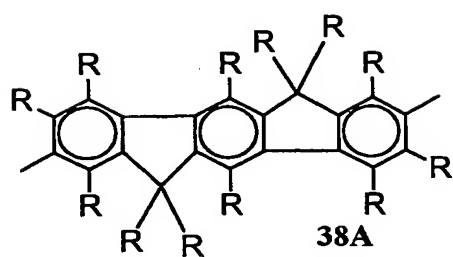
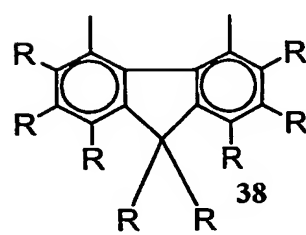
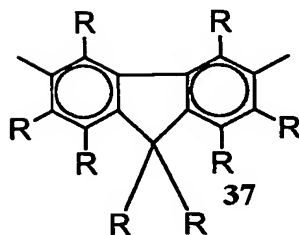
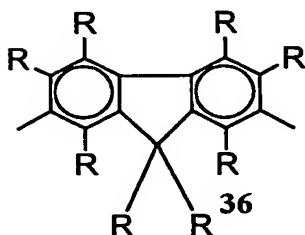
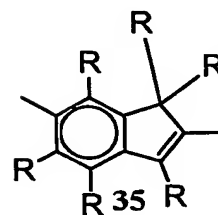
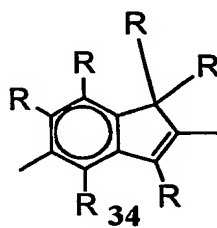
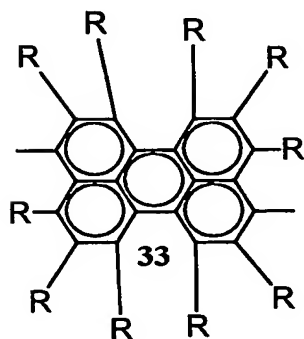
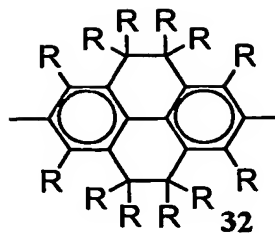
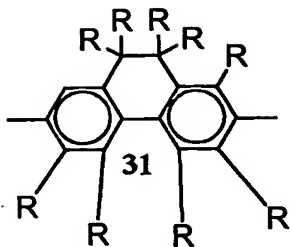
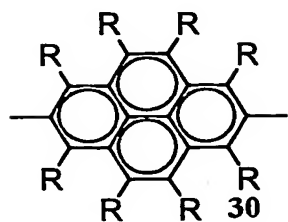
y は 1 ~ 12 の整数を示す。

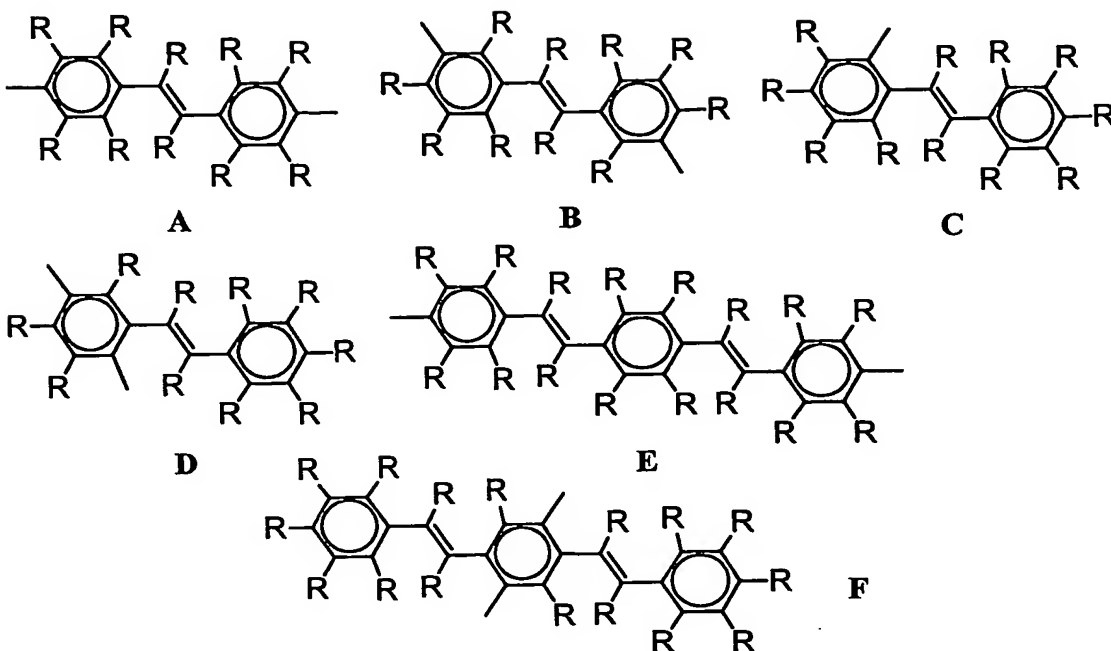
ここに、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子 2 個を除いた原子
10 団であり、縮合環を持つもの、独立したベンゼン環又は縮合環 2 個以上が直接又はビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基の炭素数は通常 6 ~ 60 程度であり、好ましくは 6 ~ 20 である。アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリー
15 ルアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール
20 基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基が好ましい。

アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式 1 ~ 3）、ナフタレ
ンジイル基（下図の式 4 ~ 13）、アントラセンジイル基（下図の式 14 ~
19）、ビフェニルジイル基（下図の式 20 ~ 25）、ターフェニルジイル
25 基（下図の式 26 ~ 28）、縮合環化合物基（下図の式 29 ~ 35）、フルオレ
ンジイル基（下図の式 36 ~ 38）、インデノフルオレレンジイル（下図 38
A ~ 38 B）、スチルベンジイル（下図の式 A ~ D）、ジスチルベンジイル
（下図の式 E, F）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニルジ
イル基、フルオレレンジイル基、スチルベンジイル基が好ましい。









本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常3～60程度、好ましくは4～20である。該基は置換基を有していてもよい。

- 5 ここに複素環化合物とは、環式構造を持つ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

- 置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましい。
- 10
- 15

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジン—ジイル基（下図の

式 39～44)、ジアザフェニレン基(下図の式 45～48)、キノリンジイル基(下図の式 49～63)、キノキサリンジイル基(下図の式 64～68)、アクリジンジイル基(下図の式 69～72)、ビピリジルジイル基(下図の式 73～75)、フェナントロリンジイル基(下図の式 76～78)、など。

- 5 ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基(下図の式 79～93)。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含みインデノフルオレン構造を有する基(下図の式 J～O)。

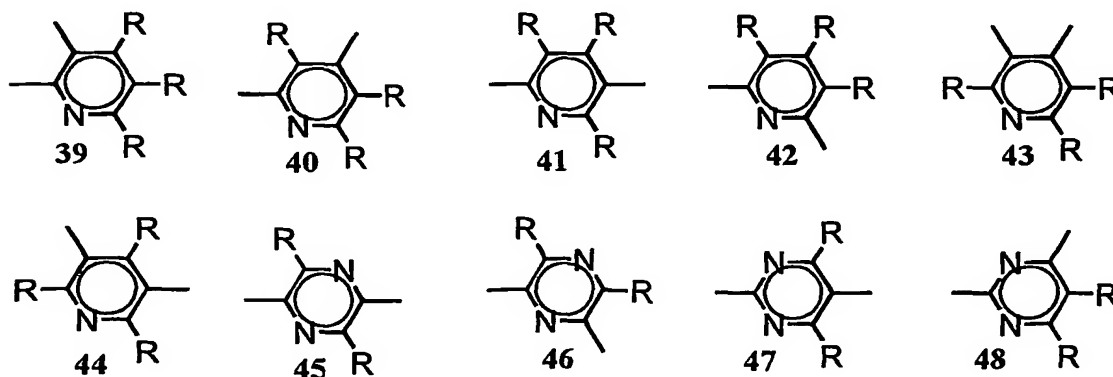
- 10 ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基(下図の式 94～98)。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環縮合複素基(下図の式 99～110)。

- 15 ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基(下図の式 111～112)。

ヘテロ原子としてケイ素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基(下図の式 113～119)。

ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄などを含む 5 員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基(下図の式 120～125)。



Chemical structure 49 is a naphthalene derivative. It features a naphthalene core with a nitrogen atom (N) at the 1-position. Substituents R are attached at the 2, 3, 4, 5, and 8 positions. The structure is labeled 49.

Chemical structure 51 is a naphthalene derivative. It features a naphthalene core with an N-substituent (R) at the 1-position. There are also R substituents at the 2, 3, 4, 5, 6, and 8 positions. The structure is labeled 51.

c1c()c2c(c1)c(*)c(*)c2NRc1c(R)c(R)c2c(R)c(R)c(R)c1n2

Chemical structure 54 is a naphthalene derivative. It features a nitrogen atom (N) at the 1-position. Substituents R are attached at the 2, 3, 4, 5, and 8 positions. A horizontal line extends from the 6-position. The structure is labeled 54.

Chemical structure 55 is a naphthalene derivative. It features a naphthalene core with substituents R at positions 1, 2, 3, 4, and 8. The structure is labeled 55.

Rc1c(R)c(R)c2c(R)c(R)c(R)c2n1 56Rc1c(R)c(R)c2c(R)c(R)c(R)c1n2

Chemical structure 58 is a naphthalene derivative. It features a nitrogen atom at the 1-position of the naphthalene ring system. The structure is substituted with several R groups: one at the 2-position, one at the 3-position, one at the 4-position, one at the 5-position, and one at the 6-position. The number 58 is written next to the structure.

59

60

*c1c(R)c(R)c(R)c2c(R)c(R)c(R)c12 61Rc1c(R)c(R)c(R)c2c(R)c(R)nc12

63

c1c2c(c1)c()c(*)c2n3c(*)c(*)cc3 64

Chemical structure 65 is a naphthalene derivative. It features a naphthalene core with substituents R at positions 1, 2, 4, and 5, and a substituent at position 6.

Rc1c(R)c2c(R)c(R)c(R)c2n1 66

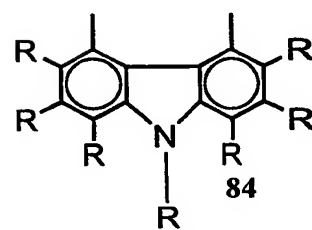
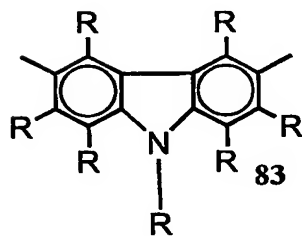
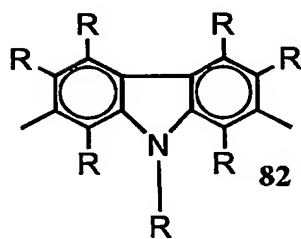
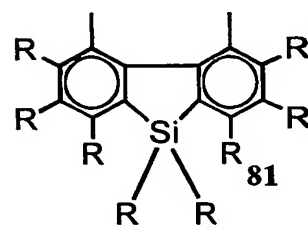
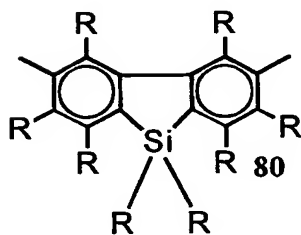
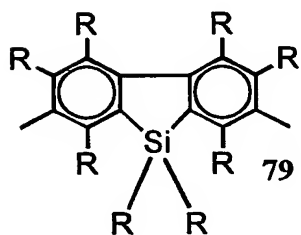
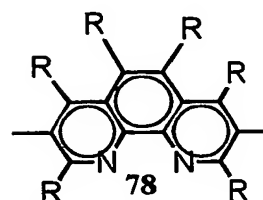
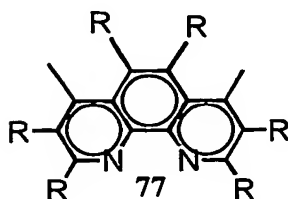
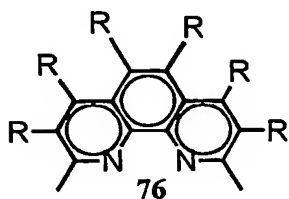
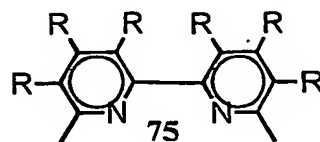
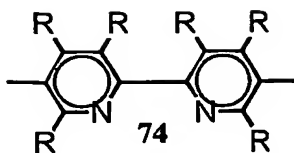
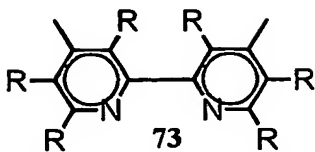
67

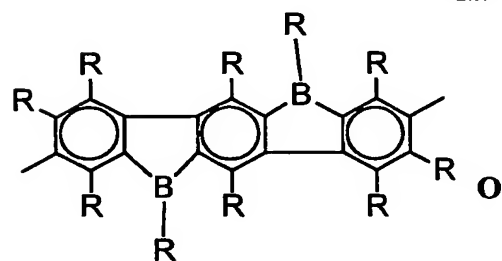
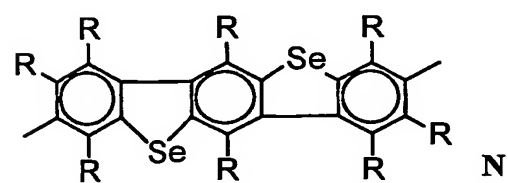
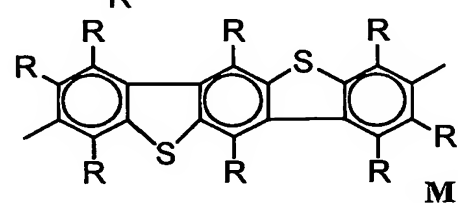
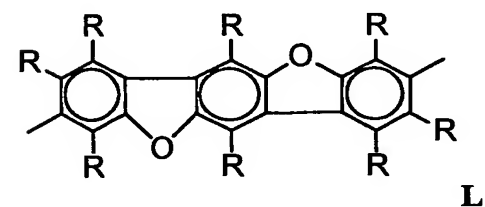
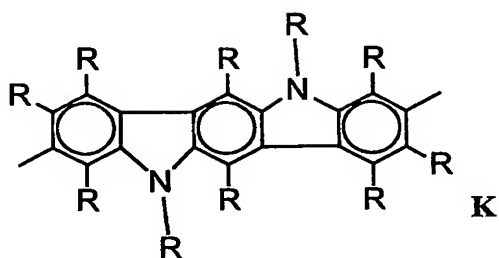
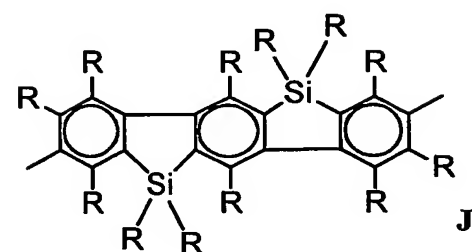
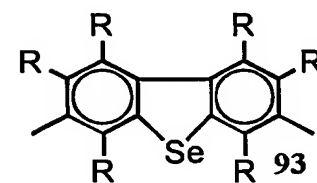
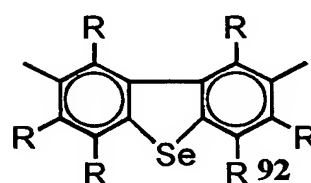
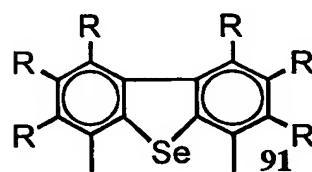
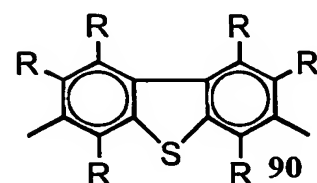
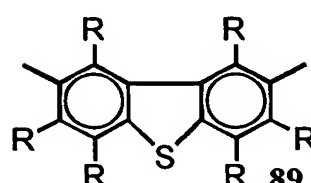
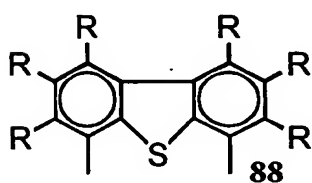
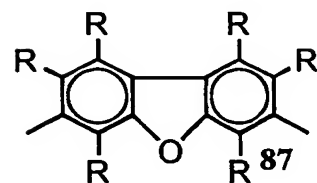
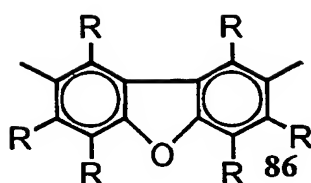
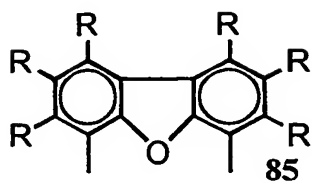
Rc1c(R)c(R)c2c(R)c(R)c(R)c1n2

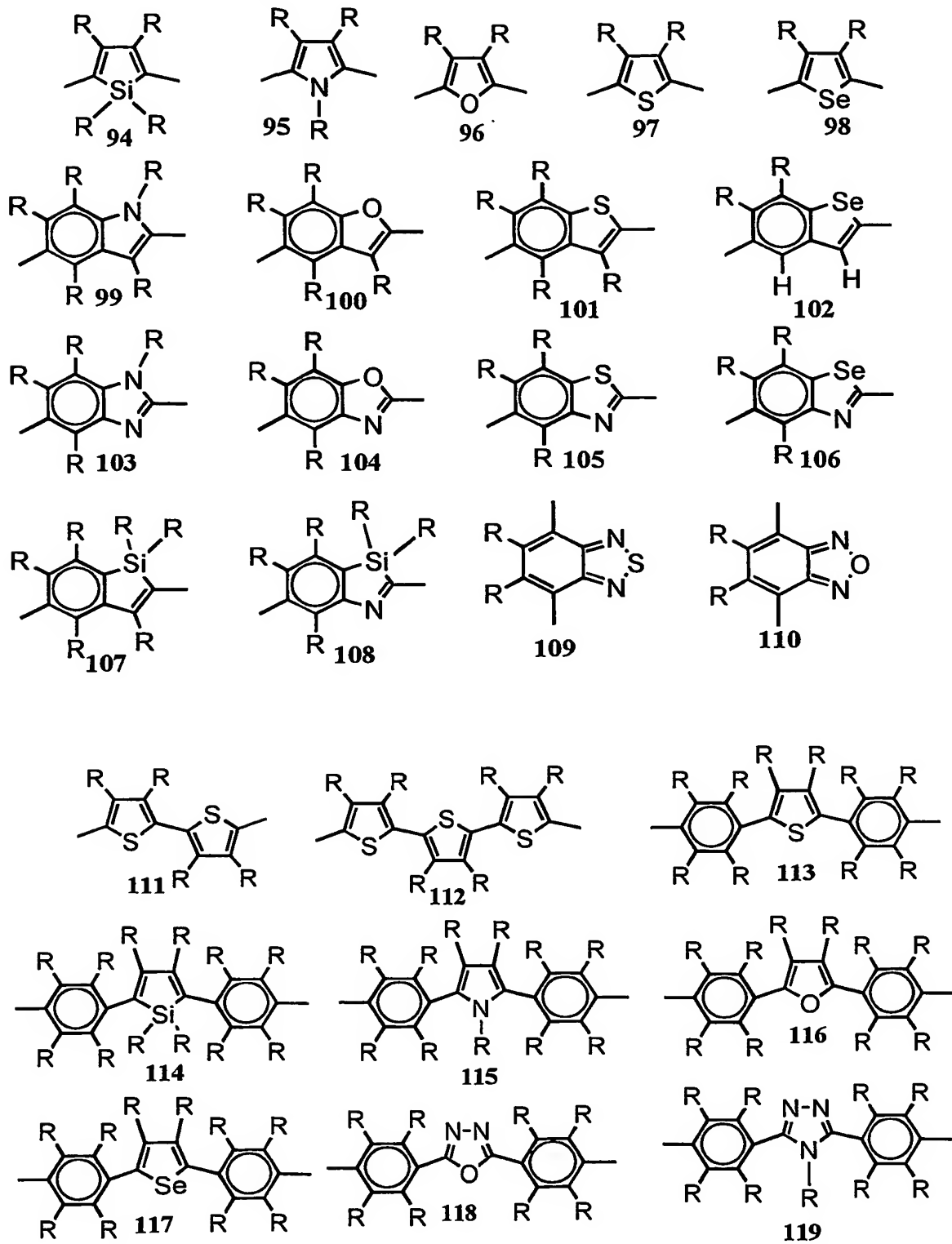
70

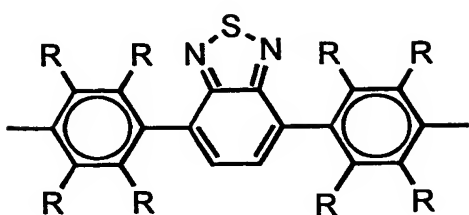
Rc1cc(R)c(R)c(R)c1-c1cc(R)c(R)c(R)c1-c1cc(R)c(R)c(R)c1

Chemical structure of a triphenylamine derivative, labeled 72. The structure consists of a central nitrogen atom (N) bonded to three phenyl rings. The top phenyl ring has an 'R' group at the para position. The middle phenyl ring has an 'R' group at the para position. The bottom phenyl ring has 'R' groups at the ortho and para positions. The label '72' is located in the bottom right corner.

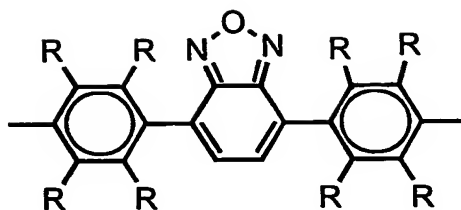




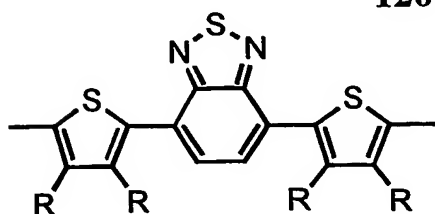




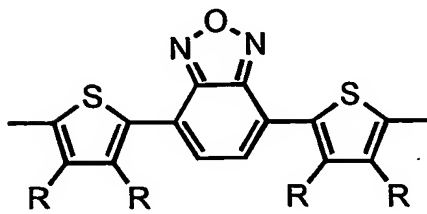
120



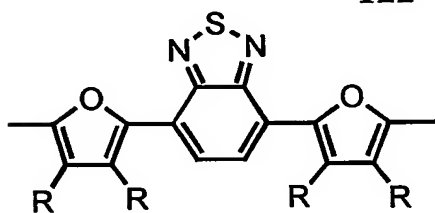
121



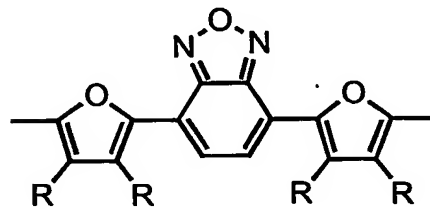
122



123



124



125

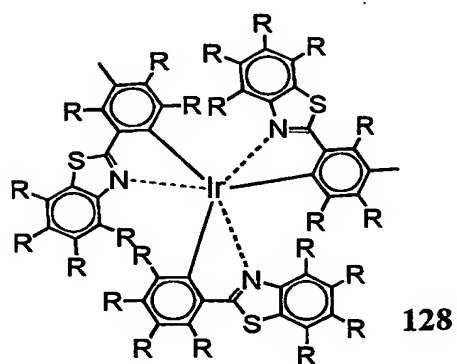
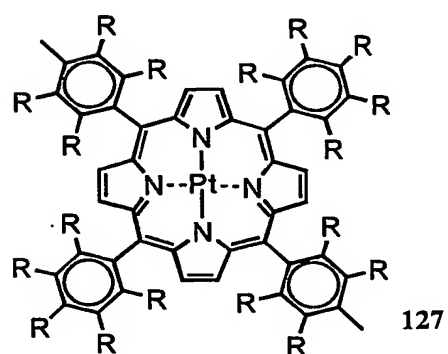
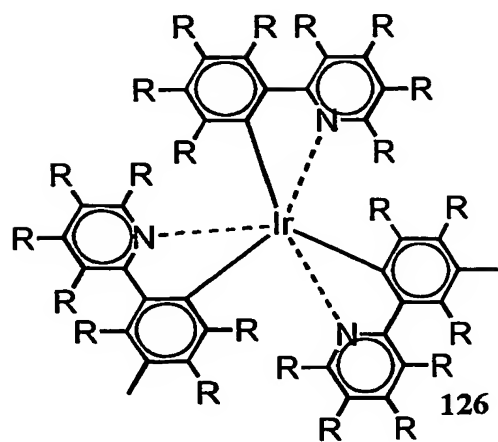
金属錯体構造を有する 2 価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を 2 個除いた残りの 2 価の基をいう。

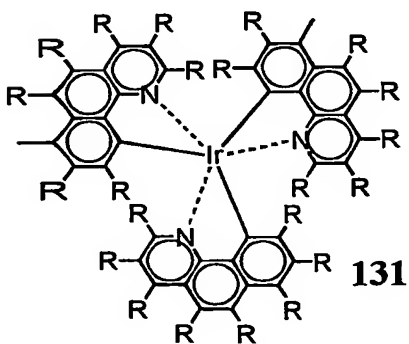
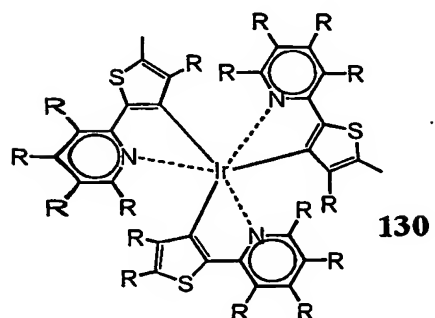
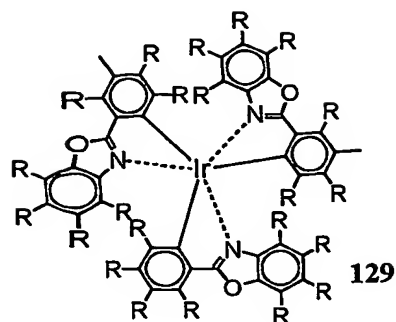
有機配位子を有する金属錯体の有機配位子の炭素数は、通常 4 ～ 60 程度である。有機配位子としては、例えば、8-キノリノール及びその誘導体、ベンゾキノリノール及びその誘導体、2-フェニルーピリジン及びその誘導体、2-フェニルーベンゾチアゾール及びその誘導体、2-フェニルーベンゾキサゾール及びその誘導体、ポルフィリン及びその誘導体などが挙げられる。

有機配位子を有する金属錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

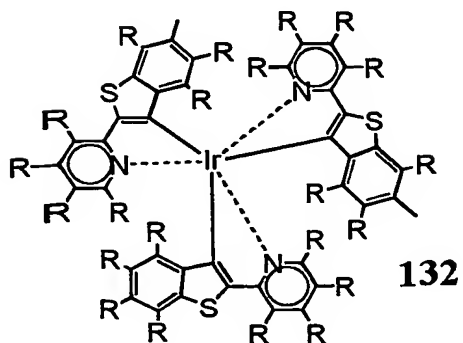
有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知のもの、いわゆる三重項発光錯体などが挙げられる。

金属錯体構造を有する 2 価の基としては、例えば、以下の (126 ～ 132) が例示される。





5



上記の式1～132、G～Oにおいて、Rはそれぞれ独立に、水素原子、アル

キル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、

- 5 アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、又はシアノ基を示す。

また上記の例において、1 つの構造式中に複数の R を有しているが、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、1 つの構造式中の複数の R のうち少なくとも一つが水素原子以外であることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。また、1 つの構造式中の R の 1 つ以上が炭素数 3 以上の直鎖状、又は環状若しくは分岐のあるアルキル基を含む基であることが好ましい。複数の R が連結して環を形成していてもよい。

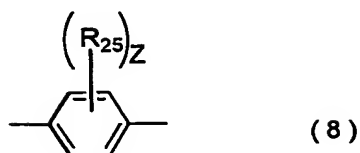
- 15 また、上記式において R がアルキル基含む置換基においては、該アルキル基は直鎖、分岐又は環状のいずれか又はそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁~C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。

- 20 更に、アルキル基を含む基のアルキル基のメチル基やメチレン基がヘテロ原子や一つ以上のフッ素で置換されたメチル基やメチレン基で置き換えられていてもよい。それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

更に、R がアリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらが更に 1 つ以上の置換基を有していてもよい。

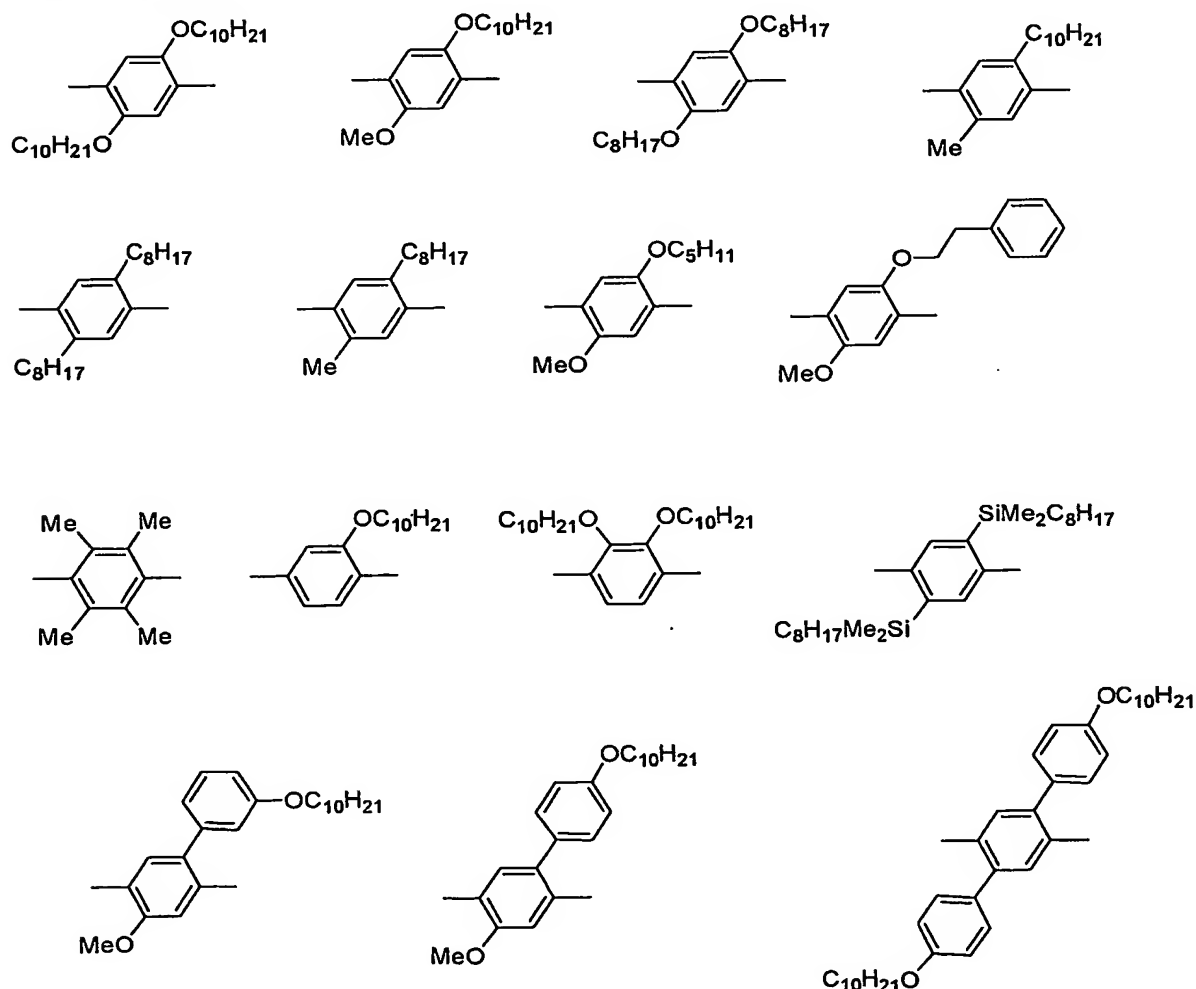
- 25 本発明の高分子化合物が含むことができる、式 (1) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、上記式 (4)、式 (5) で示される繰り返し単位がより好ましい。

上記式 (4) で示される繰り返し単位の中では、下記式 (8)、(9)、(10)、(11)、(12) 又は (13) で示される繰り返し単位が好ましい。

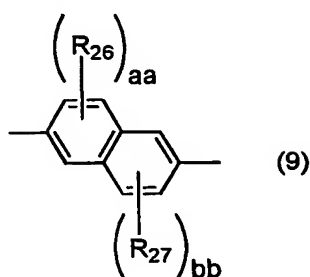


式中、 R_{25} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を示す。 z は0～4の整数を示す。 R_{25} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

10 (8) の具体例としては、



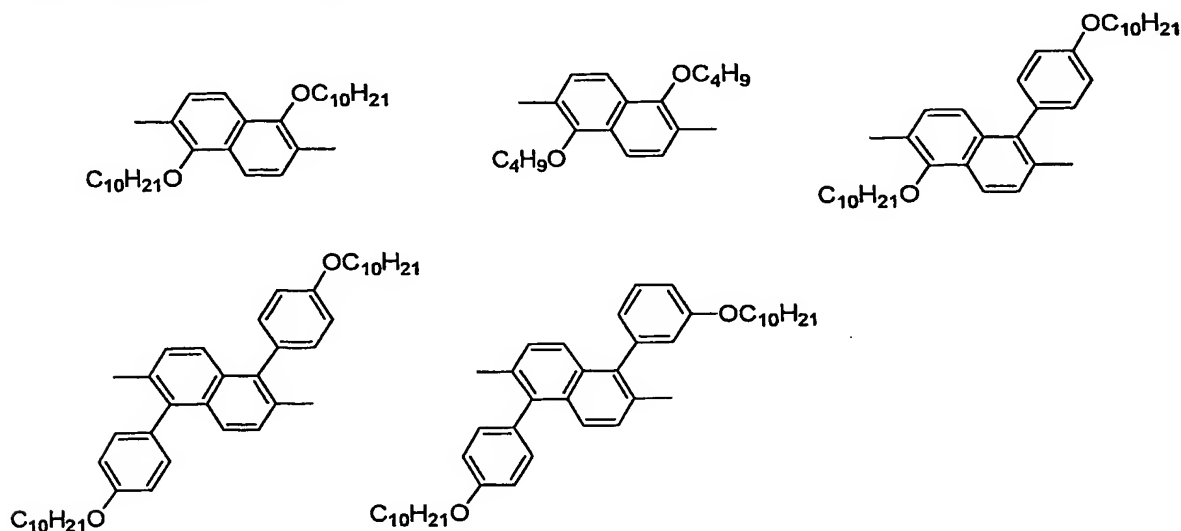
が挙げられる。



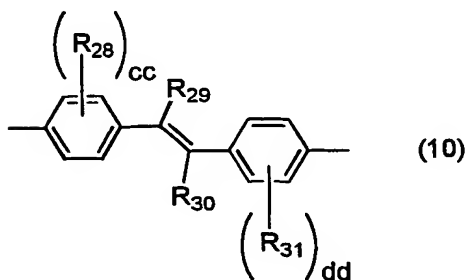
式中、 R_{26} 及び R_{27} は、それぞれ独立に式 (8) の R_{25} と同じ基を示す。

$a a$ 及び $b b$ はそれぞれ独立に 0～3 の整数を示す。 R_{26} 及び R_{27} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

(9) の具体例としては



が挙げられる。

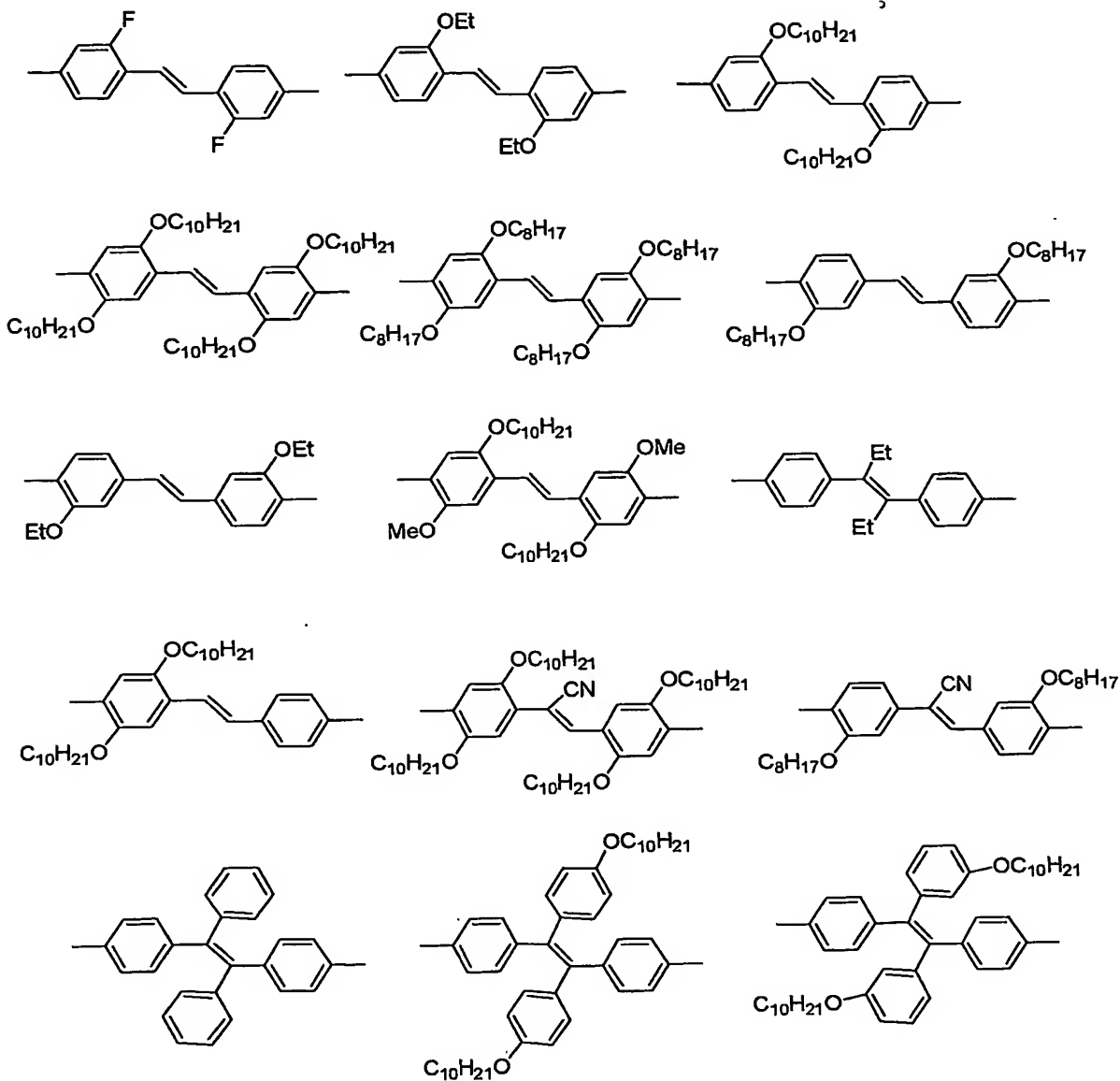


式中、 R_{28} 及び R_{31} は、それぞれ独立に式 (8) の R_{25} と同じ基を示す。

$c c$ 及び $d d$ はそれぞれ独立に 0～4 の整数を示す。 R_{29} 及び R_{30} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ

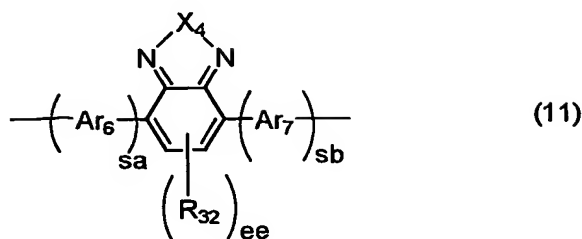
ル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を示す。R₂₈及びR₃₁が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

(10) の具体例としては



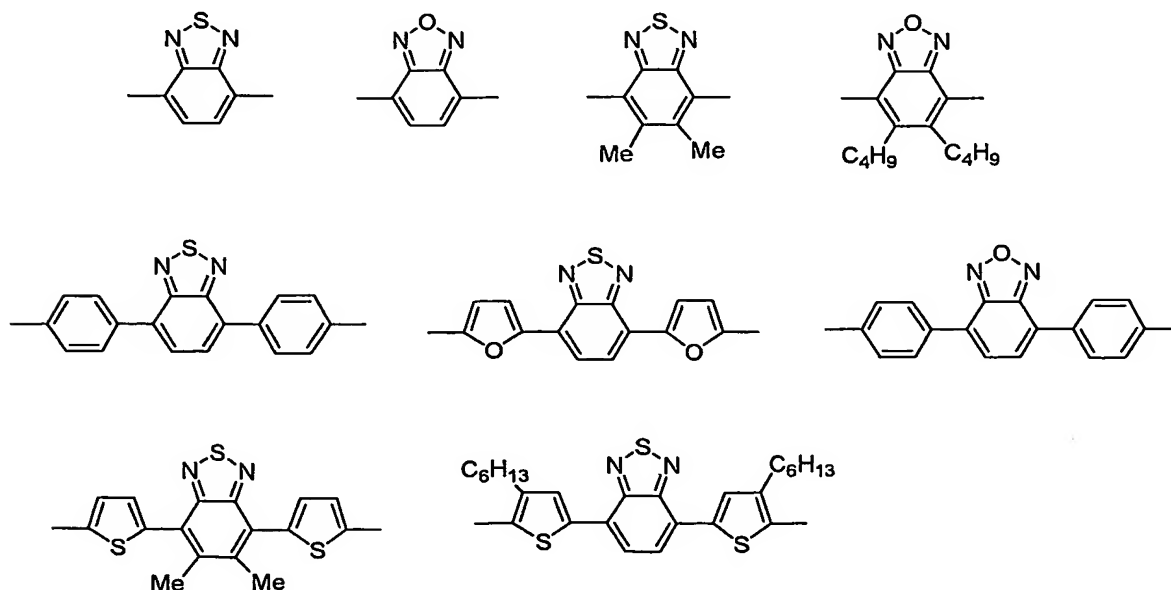
5

が挙げられる。

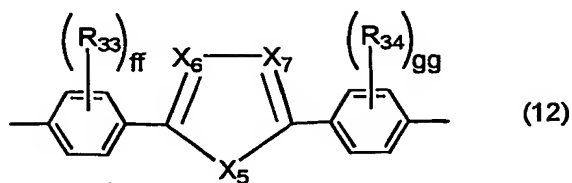


- 式中、 R_{32} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を示す。eeは0～2の整数を示す。Ar₆及びAr₇はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基又は金属錯体構造を有する2価の基を示す。sa及びsbはそれぞれ独立に0又は1を示す。X₄は、O、S、SO、SO₂、Se、又はTeを示す。R₃₂が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

(11) の具体例としては



が挙げられる。



式中、 R_{33} 及び R_{34} は、それぞれ独立に式(8)の R_{25} と同じ基を示す。

ff 及び gg はそれぞれ独立に0~4の整数を示す。 X_5 は、O、S、SO、

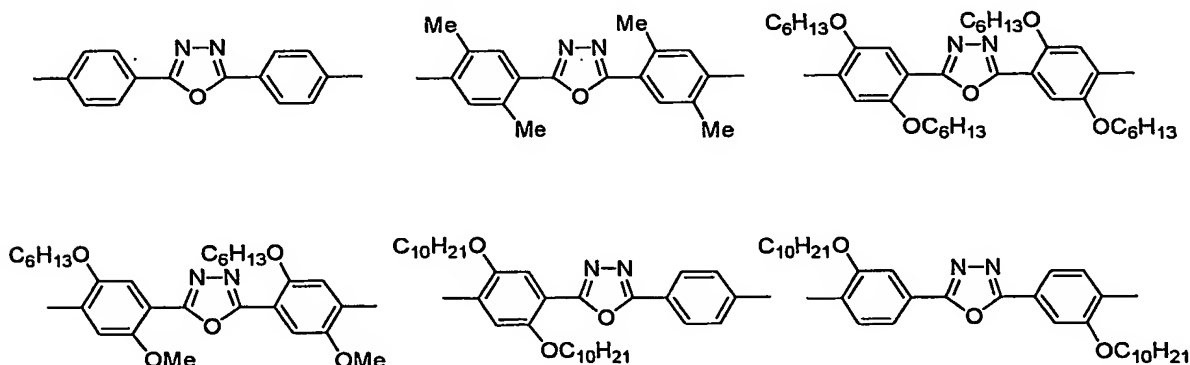
SO₂、Se、Te、N- R_{35} 、又はSi R_{36} R_{37} を示す。 X_6 及び X_7 は、

- 5 それぞれ独立に、N又はC- R_{38} を示す。 R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 及び R_{38} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1価の複素環基を示す。 R_{33} 及び R_{34} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

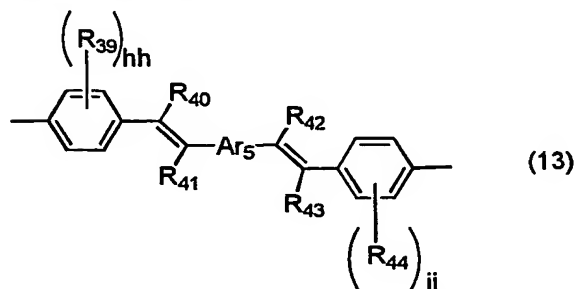
式(12)で示される繰り返し単位の中央の5員環の例としては、チアジアゾール、

- 10 ール、オキサジアゾール、トリアゾール、チオフエン、フラン、シロールなどが挙げられる。

(12)の具体例としては



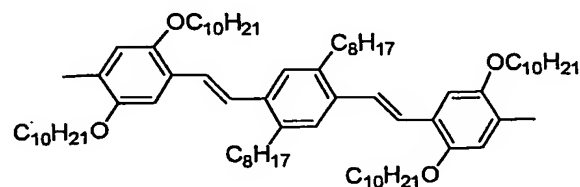
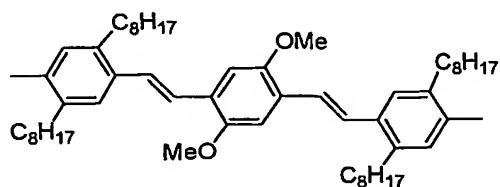
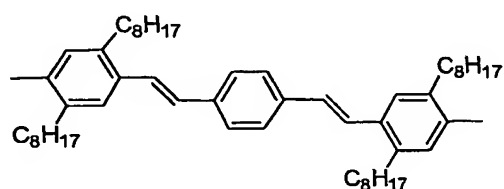
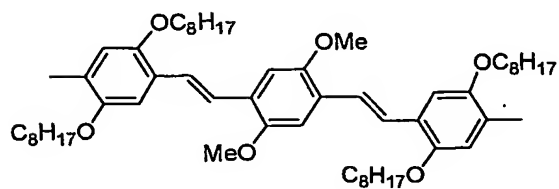
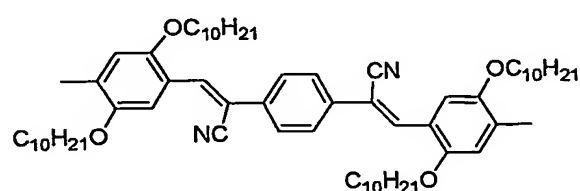
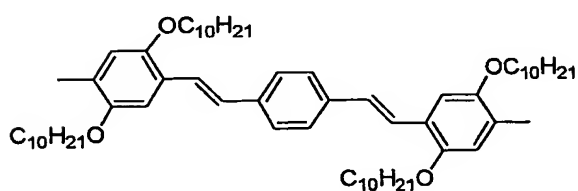
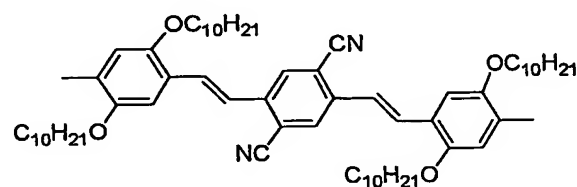
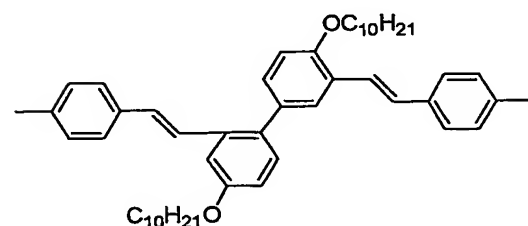
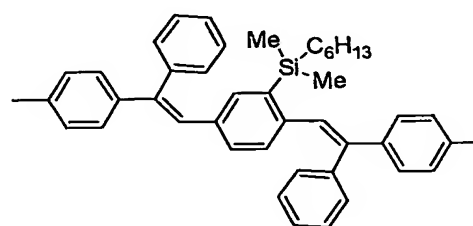
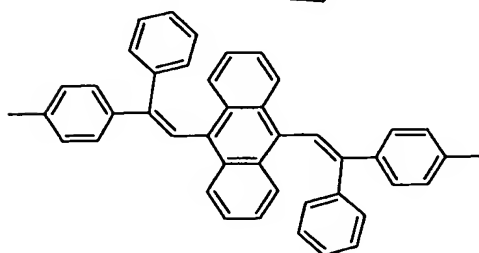
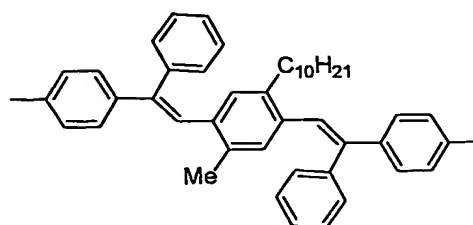
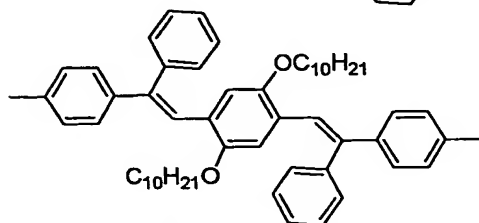
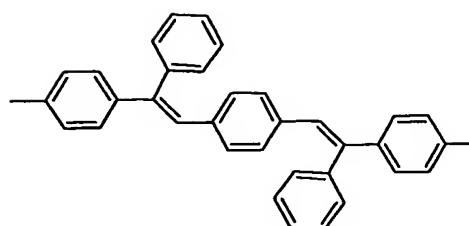
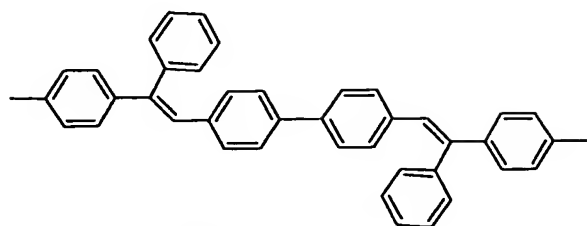
- 15 が挙げられる。



式中、 R_{39} 及び R_{44} は、それぞれ独立に式(8)の R_{25} と同じ基を示す。

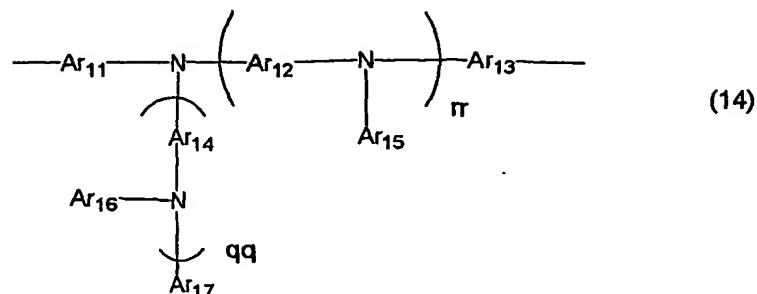
h 及び j はそれぞれ独立に0～4の整数を示す。 R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、それぞれ独立に式(10)の R_{29} と同じ基を示す。 Ar_5 はアリーレン基、2価の複素環基又は金属錯体構造を有する2価の基を示す。 R_{39} 及び

- 5 R_{44} が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。
(12)の具体例としては



が挙げられる。

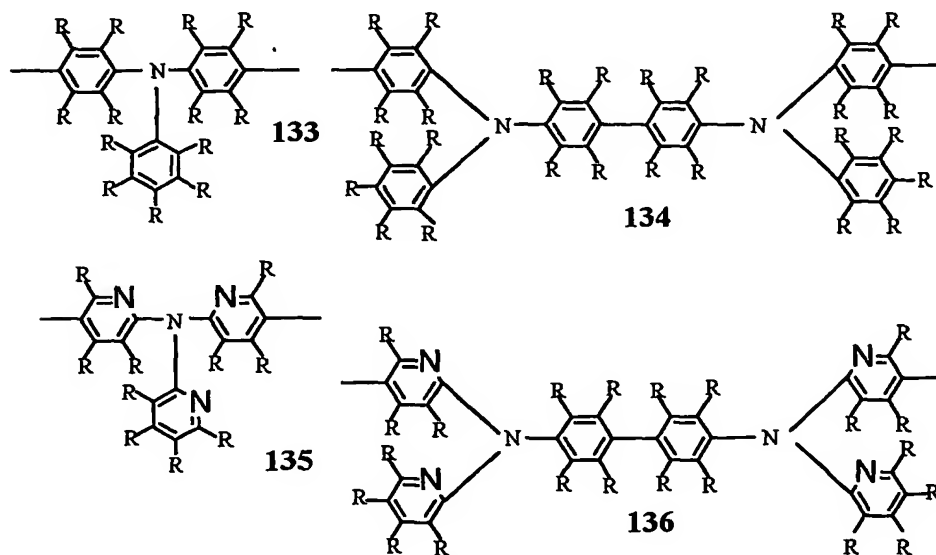
また上記式(5)で示される繰り返し単位の中で、下記式(14)で示される繰り返し単位が好ましい。

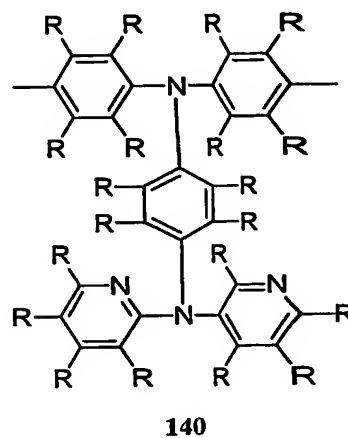
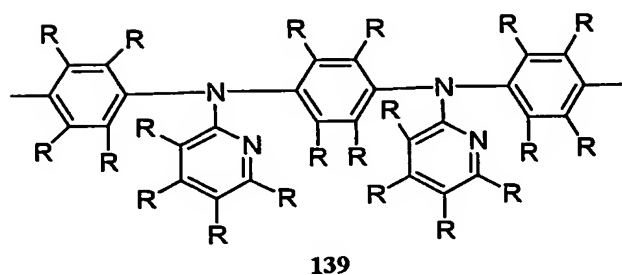
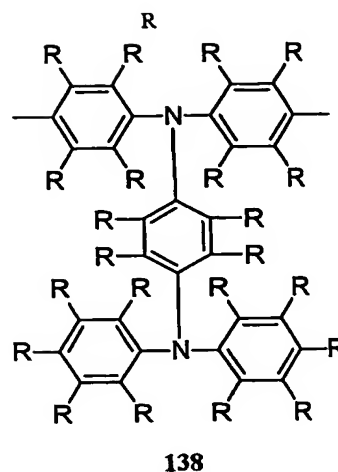
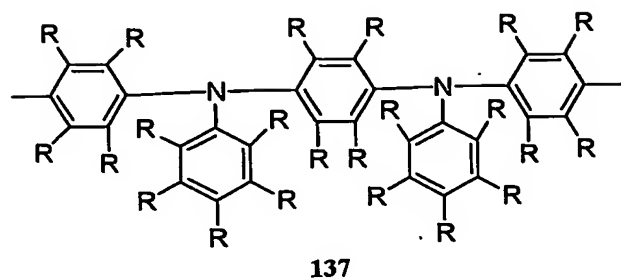


- 5 式中、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 及び Ar_{14} は、それぞれ独立にアリーレン基又は2価の複素環基を表す。 Ar_{15} 、 Ar_{16} 及び Ar_{17} は、それぞれ独立にアリール基又は1価の複素環基を表す。 qq 及び rr はそれぞれ独立に0又は1を表し、 $0 \leqq qq + rr \leqq 1$ である。

上記(14)で示される繰り返し単位的具体例としては、下図(式133~1

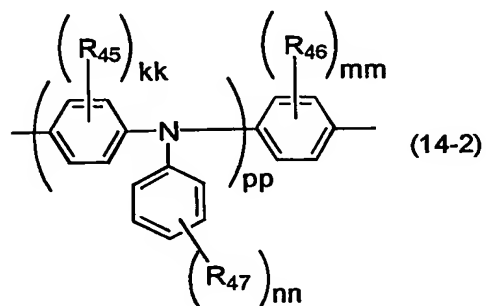
10 40)が挙げられる。





上記式においてRは、前記式1～132、J～Oのそれと同じ意味を表す。

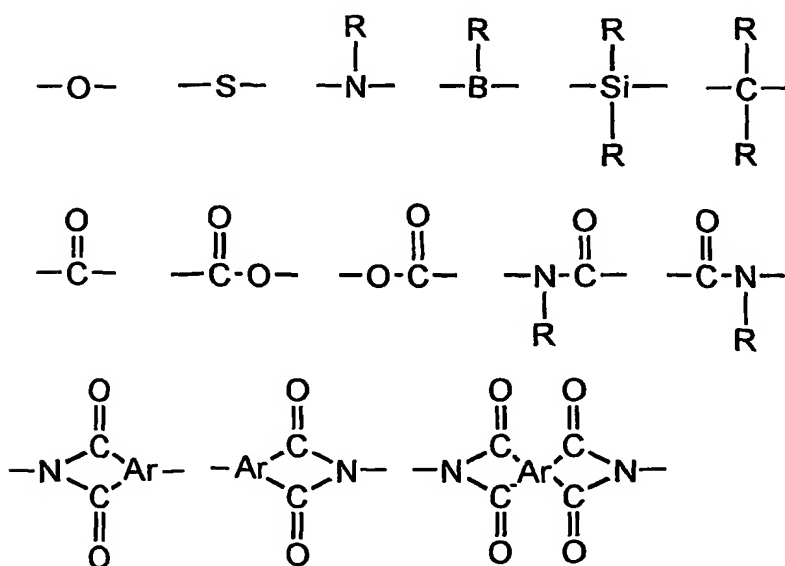
- 5 式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)及び(14)の中では、式(14)で示される繰り返し単位であることが更に好ましい。中でも下記式(14-2)で示される繰り返し単位が好ましい。



- 10 式中、 R_{45} 、 R_{46} 及び R_{47} は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、

アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を示す。k k 及びmmはそれぞれ独立に0～4の整数を示す。p p は1～2の整数を示す。n n は0～5の整数を示す。R₄₅、R₄₆ 及びR₄₇ が複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

- 10 なお、該高分子化合物は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)～式(14)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでもよい。また、式(1)～式(14)で示される繰り返し単位や他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、及び以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同一置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



- また、本発明の高分子化合物は、ランダム、ブロック又はグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯び
- 20

たランダム共重合体であってもよい。蛍光又はりん光の量子収率の高い高分子発光体（高分子量の発光材料）を得る観点からは、完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロック又はグラフト共重合体が好ましい。主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

- 5 また、本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてもよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基又は複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9—45478号公報の化10に記載の
- 10 置換基等が例示される。

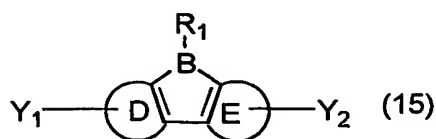
本発明の高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は $10^3 \sim 10^8$ であり、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 10^6$ である。

- 本発明の高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テト
- 15 ラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に本発明の高分子化合物を0.1重量%以上溶解させることができる。

次に本発明の高分子化合物の製造方法について説明する。

- 本発明の高分子化合物は、式(15)で示される化合物を原料の一つとして縮
- 20 合重合させることにより製造することができる。

式(15)



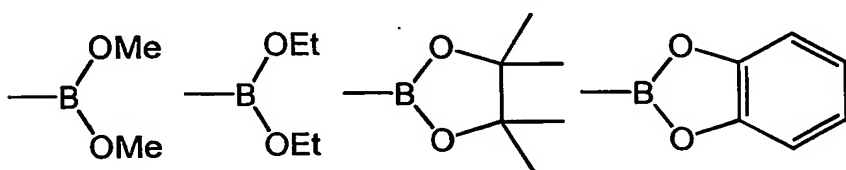
式中、D環、E環及びR₁は前記と同じ意味を表す。Y₁及びY₂はそれぞれ独立に縮合重合反応に関与する置換基を表す。

- 25 縮合重合反応に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、

モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、シアノメチル基、ビニル基等が挙げられる。

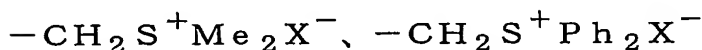
- ここでアルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



- 10 式中、Me はメチル基を、Et はエチル基を示す。

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

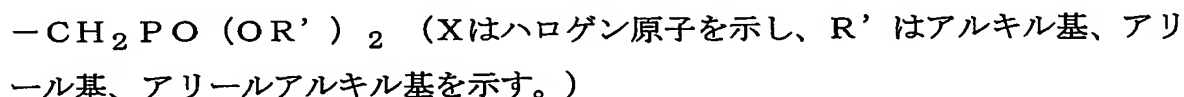


(Xはハロゲン原子を示し、Phはフェニル基を示す。)

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。

- 15 $-\text{CH}_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{X}^-$ (Xはハロゲン原子を示す。)

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



- 20 モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

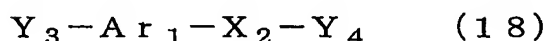
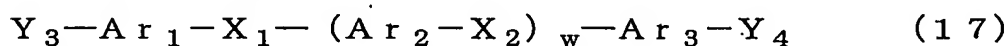
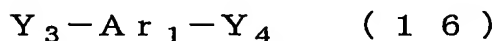
- 縮合重合反応に関与する置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えばYamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。またSuzukiカップリング反応などニッケル触媒又はパラジウム触媒を用いる場合には、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、ホウ酸基などが挙げられる。

また、本発明の高分子化合物が、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り

返し単位を有する場合には、式（１）で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、２個の縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物を共存させて縮合重合させればよい。

- 式（１）で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、縮合重合反応に
 5 関与する置換基を有する化合物としては、下記式（１６）～（１９）の化合物が例示される。

- 上記式（１５）で示される化合物に加えて、下記式（１６）～（１９）のいずれかで示される化合物を縮合重合させることにより、前記式（１）で示される繰り返し単位に加えて、順に式（４）、式（５）、式（６）又は式（７）の繰り返し
 10 し単位を一つ以上有する高分子化合物を製造することができる。



- 15 式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 X_1 、及び X_2 は前記と同じ意味を表す。 Y_3 及び Y_4 はそれぞれ独立に縮合重合反応に関与する置換基を示す。

本発明の高分子化合物の製造方法において、縮合重合させる反応としては、上記式（１５）～（１９）で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基に応じて、既知の縮合反応を用いることができる。

- 20 本発明の高分子化合物の製造方法としては、例えば該当するモノマーから Suzukiカップリング反応などニッケル触媒又はパラジウム触媒により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Yamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、 $FeCl_3$ 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を
 25 有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

本発明の高分子化合物が縮合重合において、二重結合を生成する場合は、例えば特開平５－２０２３５５号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物とのWittig反応による重合、ホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物同志のWittig

- t t i g 反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのH e c k 反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つ又は2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を2つ又は2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノメチル基を有する化合物とのK n o e v e n a g e l 反応による重合などの方法、ホルミル基を2つ又は2つ以上有する化合物のM c M u r r y 反応による重合などの方法が例示される。

本発明の高分子化合物が縮合重合によって主鎖に三重結合を生成する場合には例えば、H e c k 反応、S o n o g a s h i r a 反応が利用できる。

- 10 また、二重結合や三重結合を生成しない場合には、例えば該当するモノマーからS u z u k i カップリング反応により重合する方法、G r i g n a r d 反応により重合する方法、N i (0) 錯体により重合する方法、F e C l ₃ 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、又は適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。
- 15 これらのうち、S u z u k i カップリング反応などニッケル触媒又はパラジウム触媒により重合する方法、G r i g n a r d 反応により重合する方法、Y a m a m o t o カップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、W i t t i g 反応による重合、H e c k 反応による重合、S o n o g a s h i r a 反応による重合及びK n o e v e n a g e l 反応による
- 20 重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

より具体的に、反応条件について述べる。

- W i t t i g 反応、H o r n e r 反応、K n o e v e n g e l 反応などの場合は、化合物の官能基に対して当量以上、好ましくは1～3当量のアルカリを用いて反応させる。アルカリとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-
25 ーブトキシド、ナトリウム-ーブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が用いられる。反応の温度を通常は室温から150℃程度として反応を進行させるこ

とができる。反応時間は、例えば、5分間～40時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後に長時間放置する必要はないので、好ましくは10分間～24時間である。反応の際の濃度は、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約0.01wt%～

- 5 溶解する最大濃度の範囲で適宜選択すればよく、通常は、0.1wt%～30wt%の範囲である。Wittig反応については、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270～490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年等に記載されている。また、Knoevenagel, Wittig, 脱ハロゲン化水素反応について、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年) に記載されている。

- 15 Heck反応の場合は、パラジウム触媒を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、モノマーを反応させる。N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの比較的沸点の高い溶媒を用い、反応温度は、80～160℃程度、反応時間は、1時間から100時間程度である。Heck反応については、例えば、ポリマー (Polymer)，第39巻，5241～5244頁 (1998年) に記載されている。

- 20 Sonogashira反応の場合は、一般的には、パラジウム触媒及びヨウ化第一銅を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、N、N-ジメチルホルムアミド、アミン系溶媒又はエーテル系溶媒などを用いて、モノマーを反応させる。反応条件やモノマーの重合可能な置換基の反応性によるが、通常反応温度は-50～120℃程度、反応時間は1時間から100時間程度である。

- 25 Sonogashira反応については、例えば、Tetrahedron Letters，第40巻，3347～3350頁 (1999年)、Tetrahedron Letters，第16巻，4467～4470頁 (1975年) に記載されている。

Suzuki反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム [テトラキス (トリフェニルホスフィン)]、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、

炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩を、モノマーに対して当量以上、好ましくは1～10当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、
5 テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが50～160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し、還流させてもよい。反応時間は1時間から200時間程度である。

Suzuki反応については、例えば、ケミカル レビュー (Chem. Rev.) , 第95巻, 2457頁 (1995年) に記載されている。

- 10 ゼロ価ニッケル錯体を用いた場合について説明する。ゼロ価ニッケル錯体としては、ゼロ価ニッケル錯体を使う方法と、ニッケル塩を還元剤の存在下で反応させ、系内でゼロ価ニッケルを生成させ、反応させる方法がある。

- ゼロ価ニッケル錯体としては、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) 、 (エチレン) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (0) 、テトラ
15 キス (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどが例示され、中でも、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) が、汎用性で安価という観点で好ましい。

また、中性配位子を添加することが、収率向上の観点から好ましい。

- ここに、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子であり、
20 2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され、汎用性、安価の点で含窒素配位子が好ましく、2, 2'-ビピリジルが高反応性、高収率の点で特に好まし
25 い。特に、重合体の収率向上の点から、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を含む系に中性配位子として2, 2'-ビピリジルを加えた系が好ましい。系内でゼロ価ニッケルを反応させる方法においては、ニッケル塩として塩化ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられる。還元剤としては、亜鉛、水素化ナトリウム、ヒドラジン及びその誘導体、リチウムアルミニウムヒドリドなどが挙

げられ、必要に応じて添加物として、よう化アンモニウム、よう化リチウム、よう化カリウム等が用いられる。

本発明の製造方法の中で、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基であり、ゼロ価ニッケル錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物としては、ジハロゲン化化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物、ビス（アリールアルキルスルホネート）化合物、ハロゲン－アルキルスルホネート化合物、ハロゲン－アリールスルホネート化合物、ハロゲン－アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート－アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート－アリールアルキルスルホネート化合物、アリールスルホネート－アリールアルキルスルホネート化合物が挙げられる。

また、本発明の製造方法の中で、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 がそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸基、又はホウ酸エステル基であり、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基及びアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計（J）と、ホウ酸基及びホウ酸エステル基のモル数の合計（K）の比が、実質的に1（通常 K/J は0.7から1.2の範囲）であり、ニッケル触媒又はパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物の具体的な組み合わせとしては、ジハロゲン化化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物、ビス（アリールアルキルスルホネート）化合物とジホウ酸化合物、ジホウ酸エステル化合物が挙げられる。あるいはハロゲン－ホウ酸化合物、ハロゲン－ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート－ホウ酸化合物、アルキルスルホネート－ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート－ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート－ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート－ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネ

ー トー ホウ 酸 エ ス テ ル 化 合 物 が 挙 げ ら れ る。

本発明の高分子化合物の製造に使用する有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、S u z u k i カップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

また、重合反応を進行させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリ又は触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリ又は触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリ又は触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリ又は触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

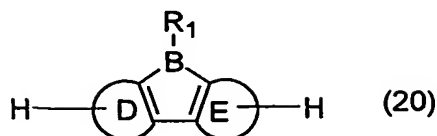
重合時間は、重合の種類にもよるが、通常0.5～100時間程度であるが、製造コストの点から、10時間以内が好ましい。

重合温度は、重合の種類にもよるが、通常0～200℃程度であるが、高収率、低加熱費の点から、20～100℃が好ましい。

本発明の高分子化合物を高分子LEDに用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等、カラムクロマトグラフィーの方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、酸洗浄、アルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィー、透析などの慣用の分離操作、精製操作、乾燥その他の操作による純化处理をすることが好ましい。

次に本発明の高分子化合物の原料として用いることができる前記式(15)で示される化合物の製造方法について説明する。

前記式(15)で示される化合物の製造方法は、式(15)で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基の種類により異なるが、例えば第1の製造方法としては、下記式(20)で示される化合物に縮合重合反応に関与する置換基(Y_1 及び Y_2)を導入する反応により製造することができる。



ここで、 R_1 、D環、E環は、前記式(1)のそれと同じ意味を表す。

第1の製法として具体的には、前記式(20)で示される化合物とホルミル化試剤と反応させることにより縮合重合反応に関与する置換基がホルミル基である

- 5 前記式(15)で示される化合物を合成する製法、更にホルミル基を還元してハロゲン化試剤と反応させることにより縮合重合反応に関与する置換基がモノハロゲノメチル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法、またホルミル基をWittig試薬、又はHoner試薬と反応させて縮合重合反応に関与する置換基がビニル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法
- 10 などが例示される。

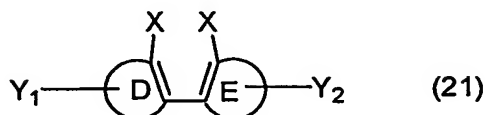
また前記式(20)で示される化合物とパラホルム及びハロゲン化水素と反応させることにより縮合重合反応に関与する置換基がモノハロゲノメチル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法なども例示される。

- また前記式(20)で示される化合物とハロゲン化試剤と反応させる、又は前
- 15 記式(20)で示される化合物と塩基を反応させた後ハロゲン化試剤と反応させることにより、縮合重合反応に関与する置換基がハロゲン原子である前記式(15)で示される化合物を合成する製法が例示される。

- 更に縮合重合反応に関与する置換基がハロゲン原子である前記式(15)で示される化合物を塩基と反応させた後、ホウ酸化合物と反応させることにより縮合
- 20 重合反応に関与する置換基がホウ酸基、又はホウ酸エステル基である前記式(15)で示される化合物を合成する製法などが例示される。更に該化合物のホウ酸基を過酸化水素などで分解した後、スルホネート化することにより縮合重合反応に関与する置換基がアルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基である前記式(15)で示される化合物を合成する
- 25 製法などが例示される。

また前記式(15)で示される化合物の第2の製法としては、下記式(21)で示されるような、縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物とホウ素化合

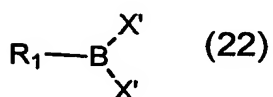
物との反応により製造することができる。



ここで、 Y_1 、 Y_2 、D環及びE環は、前記式(15)のそれと同じ意味を表す。 X はハロゲン原子である。ただしD環及びE環が置換基としてハロゲン原子を有

- 5 する場合、又は Y_1 、 Y_2 のいずれかがハロゲン原子の場合には、 X のハロゲン原子は該ハロゲン原子よりも塩基、金属との反応性が高い。

第2の製法として具体的には、前記式(21)で示される化合物を塩基と反応させた後に、下記の式(22)のホウ素化合物を反応させることにより前記式(15)で示される化合物を合成する製法などが例示される。



10

ここで、 R_1 は前記式(1)のそれと同じ意味を表す。 X' はハロゲン原子又はアルコキシ基を示す。

- 上記の前記式(15)で示される化合物の製造に用いられるハロゲン化試剤としては、N-クロロスクシンイミド、N-クロロフタル酸イミド、N-クロロジ
15 エチルアミン、N-クロロジブチルアミン、N-クロロシクロヘキシルアミン、N-ブロモスクシンイミド、N-ブロモフタル酸イミド、N-ブロモジトリフルオロメチルアミン、N-ヨードスクシンイミド、N-ヨードフタル酸イミドなどのN-ハロゲノ化合物、及びフッ素、フルオロキシトリフルオロメタン、二フッ化酸素、フッ化パークロリル、フッ化コバルト(III)、フッ化銀(II)、フ
20 ッ化セレン(IV)、フッ化マンガン(III)、塩素、ヨードトリクロリド、三塩化アルミ、塩化テルル(IV)、塩化モリブデン、塩化アンチモン、塩化鉄(III)、四塩化チタン、五塩化リン、塩化チオニル、臭素、1,2-ジプロモエタン、三臭化ホウ素、臭化銅、臭化銀、臭化-*t*-ブチル、酸化臭素、ヨウ素、ヨードモノクロリドなどが例示される。

- 25 また、塩基としては、リチウムヒドリド、ナトリウムヒドリド、カリウムヒドリド、メチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム、フェニルリ

チウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド、ナトリウムヘキサメチルジシラジド、カリウムヘキサメチルジシラジドなどが例示される。

- また、反応に用いられる溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレンなどの不飽和炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン化飽和炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化不飽和炭化水素、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、*t*-ブチルアルコールなどのアルコール類、蟻酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチル-*t*-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、ピリジンなどのアミン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N-メチルモルホリンオキシドなどのアミド類などが例示され、反応に応じてこれらのなかから単一溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。
- 20 反応後は、例えば、水でクエンチした後に有機溶媒で抽出した後に、溶媒を留去するなど、通常の後処理で得ることができる。

生成物の単離及び精製はクロマトグラフィーによる分取や再結晶などの方法によって行うことができる。

次に本発明の高分子化合物の用途について説明する。

- 25 本発明の高分子化合物は、通常、固体状態で蛍光又は燐光を有し、高分子発光体（高分子量の発光材料）として用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子LEDは低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。従って、該高分子LEDは液晶ディスプレイのバックライト、又は照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラ

ットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

また、本発明の高分子化合物はレーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜などの伝導性薄膜用材料としても用いることができる。

- 5 更に、蛍光や燐光を発する発光性薄膜材料としても用いることができる。

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。

本発明の高分子LEDは、陽極及び陰極からなる電極間に、有機層を有し、該有機層が本発明の高分子化合物を含むことを特徴とする。

- 有機層は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層等のいずれであってもよいが、有
10 機層が発光層であることが好ましい。

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

- 15 有機層が発光層である場合、有機層である発光層が更に正孔輸送性材料、電子輸送性材料又は発光材料を含んでいてもよい。ここで、発光材料とは、蛍光及び／又は燐光を示す材料のことをさす。

- 本発明の高分子化合物と正孔輸送性材料と混合する場合には、その混合物全体に対して、正孔輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。本発明の高分子材料と電子輸送性材料を混合する場合には、その混合物全体に対して電子輸送性材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。更に、本発明の高分子化合物と発光材料を混合する場合には、その混合物全体に対して発光材料の混合割合は1wt%～80wt%であり、好ましくは5wt%～60wt%である。
- 20 本発明の高分子化合物と発光材料、正孔輸送性材料及び／又は電子輸送性材料を混合する場合には、その混合物全体に対して蛍光性材料の混合割合は1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、正孔輸送性材料と電子輸送性材料はそれらの合計で1wt%～50wt%であり、好ましくは5wt%～40wt%であり、本発明の高分子化合物の含有量は99wt%～20

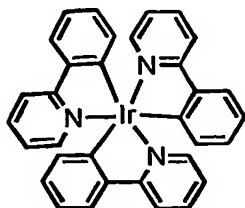
w t %である。

混合する正孔輸送性材料、電子輸送性材料、発光材料は公知の低分子化合物や高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。高分子化合物の正孔輸送性材料、電子輸送性材料及び発光材料としては、WO 99/13 692、WO 99/48160、GB 2340304A、WO 00/53656、WO 01/19834、WO 00/55927、GB 2348316、WO 00/46321、WO 00/06665、WO 99/54943、WO 99/54385、US 5777070、WO 98/06773、WO 97/05184、WO 00/35987、WO 00/53655、WO 01/34722、WO 99/24526、WO 00/22027、WO 00/22026、WO 98/27136、US 573636、WO 98/21262、US 5741921、WO 97/09394、WO 96/29356、WO 96/10617、EP 0707020、WO 95/07955、特開平2001-181618、特開平2001-123156、特開平2001-3045、特開平2000-351967、特開平2000-303066、特開平2000-299189、特開平2000-252065、特開平2000-136379、特開平2000-104057、特開平2000-80167、特開平10-324870、特開平10-114891、特開平9-111233、特開平9-45478等に開示されているポリフルオレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレン、その誘導体及び共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体及び共重合体、芳香族アミン及びその誘導体の（共）重合体が例示される。

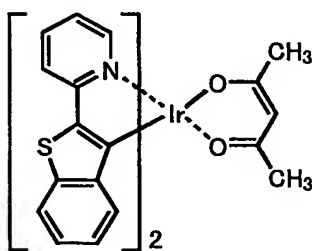
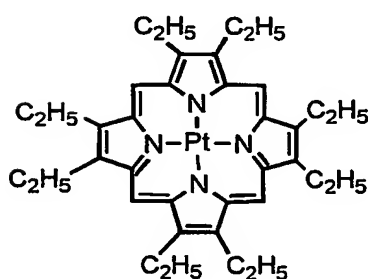
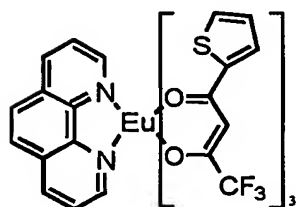
低分子化合物の蛍光性材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセン若しくはその誘導体、ペリレン若しくはその誘導体、ポリメチン系、キサントレン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエン若しくはその誘導体、又はテトラフェニルプタジエン若しくはその誘導体などを用いることができる。

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

三重項発光錯体としては、例えば、イリジウムを中心金属とする Ir (ppy)₃、 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、白金を中心金属とする PtOEP 、ユーロピウムを中心金属とする $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$ 等が挙げられる。

 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$

5

 $\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})$  PtOEP  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{phen}$

10

三重項発光錯体として具体的には、例えばNature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater.,

15

(1999), 11(10), 852、Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883 (1995)などに記載されている。

本発明の組成物は、正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物を含有し、発光材料や電荷輸送材料
5 として用いることができる。

その正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物の含有比率は、用途に応じて決めればよいが、発光材料の用途の場合は、上記の発光層におけると同じ含有比率が好ましい。

本発明の高分子LEDが有する発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、
10 例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、更に好ましくは5 nm～200 nmである。

発光層の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いる
15 ことができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の
20 印刷法が好ましい。

印刷法等で用いるインク組成物としては、少なくとも1種類の本発明の高分子化合物が含有されていればよく、また本発明の高分子化合物以外に正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、溶媒、安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。

該インク組成物中における本発明の高分子化合物の割合は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して20 wt %～100 wt %であり、好ましくは40 wt %～
25 100 wt %である。

またインク組成物中に溶媒が含まれる場合の溶媒の割合は、組成物の全重量に対して1 wt %～99.9 wt %であり、好ましくは60 wt %～99.5 wt %であり、更に好ましく80 wt %～99.0 wt %である。

インク組成物の粘度は印刷法によって異なるが、インクジェットプリント法などインク組成物中が吐出装置を経由するもの場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がり防止のために粘度が25℃において1～20 mPa・sの範囲であることが好ましい。

- 5 インク組成物として用いる溶媒としては特に制限はないが、該インク組成物を構成する溶媒以外の材料を溶解又は均一に分散できるものが好ましい。該インク組成物を構成する材料が非極性溶媒に可溶なものである場合に、該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

- また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。
- 15

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
20 d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

- 本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送性材料としては、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリピロール若しくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)若しくはその誘導体、又はポリ(2,5-チエニレンビニレン)若しくはその誘導体などが例示される。
- 25

具体的には、該正孔輸送性材料として、特開昭 6 3 - 7 0 2 5 7 号公報、同 6 3 - 1 7 5 8 6 0 号公報、特開平 2 - 1 3 5 3 5 9 号公報、同 2 - 1 3 5 3 6 1 号公報、同 2 - 2 0 9 9 8 8 号公報、同 3 - 3 7 9 9 2 号公報、同 3 - 1 5 2 1 8 4 号公報に記載されているもの等が例示される。

- 5 これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送性材料として、ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）若しくはその誘導体、又はポリ（2, 5-チエニレンビニレン）若しくはその誘導体等の高分子正孔輸送性材料が好ましく、更に好ましくはポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体、ポリシラン若しくはその誘導体、側鎖若しくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。
- 10

- また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。低分子の正孔輸送性材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。
- 15

- 混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）若しくはその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）若しくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。
- 20

- ポリビニルカルバゾール若しくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合又はラジカル重合によって得られる。
- 25

ポリシラン若しくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー（Chem. Rev.）第 8 9 巻、1 3 5 9 頁（1 9 8 9 年）、英国特許 G B 2 3 0 0 1 9 6 号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

ポリシロキサン若しくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖又は主鎖に上記低分子正孔輸送性材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖又は主鎖に有するものが例示される。

- 5 正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送性材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

- 溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。
- 10

- 溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストニング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。
- 15

- 正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、更に好ましくは5 nm～200 nmである。
- 20

- 25 本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン若しくはその誘導体、ベンゾキノロン若しくはその誘導体、ナフトキノロン若しくはその誘導体、アントラキノロン若しくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン若しくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレ

ン若しくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体等が例示される。

- 具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、
- 5 特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

- これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノン若しくはその誘導体、アントラキノン若しくはその誘導体、又は8-ヒドロキシキノリン若しくはその
- 10 誘導体の金属錯体、ポリキノリン若しくはその誘導体、ポリキノキサリン若しくはその誘導体、ポリフルオレン若しくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンが更に好ましい。

- 15 電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法、又は溶液若しくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液又は熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液又は熔融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

- 20 溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料及び／又は高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセ
- 25 テート等のエステル系溶媒が例示される。

溶液又は熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の

塗布法を用いることができる。

- 電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、更に好ましくは5 nm～200 nmである。

- また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

更に電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2 nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

- 積層する層の順番や数、及び各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

- 例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極

f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極

g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極

h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極

- 25 i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極

j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極

k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極

l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層

- 5 との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度

- 10 は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下が更に好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

- 15 ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

- 20 電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレン
25 ビニレン及びその誘導体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖又は側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

膜厚 2 nm 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げら

れる。膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED としては、陰極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED、陽極に隣接して膜厚 2 nm 以下の絶縁層を設けた高分子 LED が挙げられる。

具体的には、例えば、以下の q) ~ a b) の構造が挙げられる。

- 5 q) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- 10 v) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- 15 z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- 20 本発明の高分子 LED を形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明又は半透明であることが好ましい。

- 通常本発明の高分子 LED が有する陽極及び陰極の少なくとも一方が透明又は半透明である。陽極側が透明又は半透明であることが好ましい。
- 25

該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキシド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NE SA など) や、金、白金、

銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキシド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリン若しくはその誘導体、ポリチオフェン若しくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、更に好ましくは50 nm～500 nmである。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、及びそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10 μ mであり、好ましくは20 nm～1 μ mであり、更に好ましくは50 nm～500 nmである。

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からな

る平均膜厚 2 nm 以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子 LED を保護する保護層を装着していてもよい。該高分子 LED を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層及び／又は保護カバーを装着することが好ましい。

- 5 該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。
- 10 該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、更に酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか 1 つ以上の方策を採ることが好ましい。

- 本発明の高分子 LED は面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。
- 15

- 本発明の高分子 LED を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極又は陰極
- 20 のいずれか一方、又は両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立に ON/OFF できるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。
- 25 複数の種類の発光色の異なる高分子発光体を塗り分ける方法や、カラーフィルター又は蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT などと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラ

のビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

更に、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。

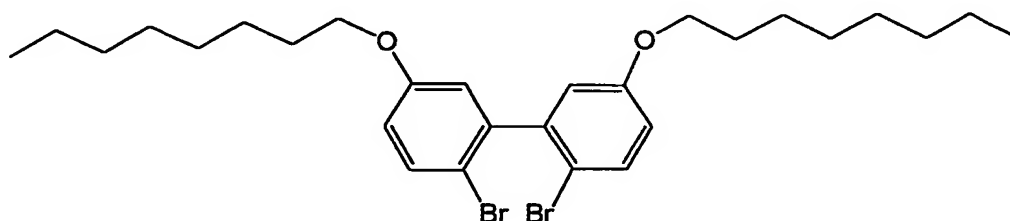
また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

以下、本発明を更に詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

合成例 1

< 2, 2'-ジブromo-5, 5'-ジokチルオキシ-1, 1'-ビフェニルの合成 >



原料である 3, 3'-ジokチルオキシ-1, 1'-ビフェニルは 3-ブromoフェノールをエタノール中でokチル化した後、山本カップリングを用いて合成した。

上記 3, 3'-ジokチルオキシ-1, 1'-ビフェニル 133 g を乾燥 N, N-ジメチルホルムアミド 1820 ml に溶解した。0℃（ドライアイス-メタノール浴）で N-ブromosuccinimide 117.5 g / N, N-ジメチルホルムアミド 910 ml 溶液を滴下した。60 分かけて滴下した。滴下終了後、室温に戻して一夜攪拌した。

反応液を水にあけて n-ヘキサンで抽出した後、溶媒を留去し粗生成物 179 g を得た。2-プロパノールで再結晶を繰り返して、2, 2'-ジブromo-5, 5'-

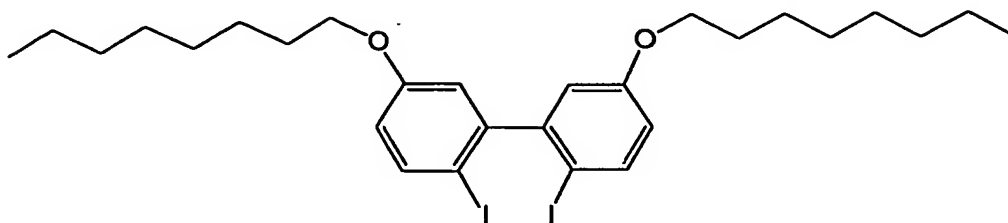
ジokチルオキシ-1, 1'-ビフェニル 122 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ (ppm) = 0.88 [t, 6H]、1.2~1.8 [m, 24H]、3.95 [t, 4H]、6.7~6.8 [m, 4H]、7.52 [d, 2H]

合成例 2

5 <2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニルの合成>



- 窒素雰囲気下で500mlの3つ口フラスコに削りマグネシウム4.05gを仕込んだ。別のフラスコに上記2, 2'-ジブromo-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル45gのテトラヒドロフラン200ml溶液を調製し、
- 10 そのうち20mlをマグネシウムの入ったフラスコに加えた。開始剤として1, 2'-ジブromoエタンを5滴加えて加熱した。発熱反応が始まったら上記の残りの溶液を30分かけて滴下した。滴下終了後、還流下で1時間反応させた。その後0℃に冷却して、ヨウ素44.2gのテトラヒドロフラン150ml溶液を滴下した。滴下終了後、室温で一夜攪拌した。
- 15 反応液を水にあけてクロロホルムで抽出した後、チオ硫酸ナトリウム水溶液及び飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して粗生成物53gを得た。2-プロパノールで再結晶し、2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル43gを得た。

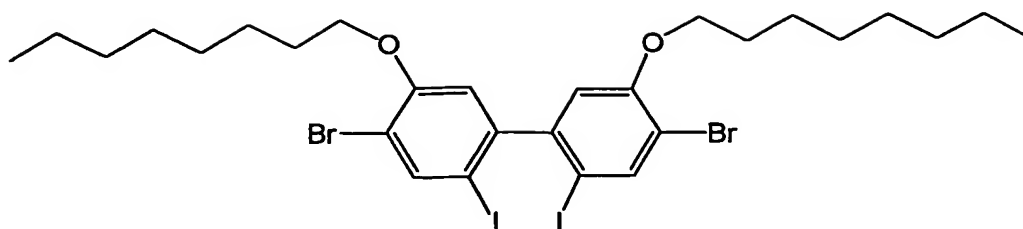
$^1\text{H-NMR}$ (200MHz / CDCl_3) :

- 20 δ (ppm) = 0.90 [t, 6H]、1.2~1.8 [m, 24H]、3.93 [t, 4H]、6.6~6.8 [m, 4H]、7.74 [d, 2H]

MS (APCI (+)) : M^+ 662

合成例 3

- <4, 4'-ジブromo-2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニルの合成>
- 25



- 窒素雰囲気下で1 Lフラスコに上記に2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル37 gを仕込み、リン酸トリメチル800 mlを加えて溶解した。更にヨウ素10.6 gを加えた後、臭素19 gのリン酸トリメチル70 mlを滴下した。4時間攪拌した後、臭素9.5 gのリン酸トリメチル35 mlを滴下した。滴下終了後一夜攪拌した。反応液を水にあけてクロロホルムで抽出した後、チオ硫酸ナトリウム及び飽和食塩水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去して粗生成物46 gを得た。シリカゲルクロマトグラフィ（シクロヘキサン：トルエン＝20：1）で精製し、4, 4'-ジブromo-2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル20.5 gを得た。

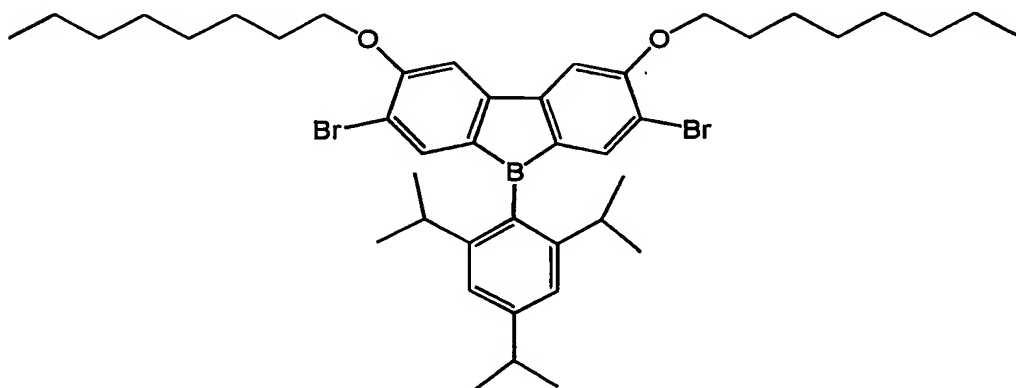
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz / CDCl_3) :

δ (ppm) = 0.88 [t, 6H]、1.2~1.9 [m, 24H]、3.99 [m, 4H]、6.70 [s, 2H]、8.03 [s, 2H]

- 15 MS (APCI (+)) : M^+ 820

合成例4

<3, 7-ジブromo-5-(2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル)-2, 8-ジオクチルオキシ-5H-ジベンゾ [b, d] ボロールの合成>



窒素雰囲気下で100mlフラスコに上記に4, 4'-ジブロモ-2, 2'-ジヨード-5, 5'-ジオクチルオキシ-1, 1'-ビフェニル2.0gを仕込み、テトラヒドロフラン20mlを加えて溶解した。-90℃に冷却しn-ブチルリチウム/1.6M-ヘキサン溶液3.4mlを滴下した。1時間攪拌後、臭化マグネシウム1.5gのテトラヒドロフラン20ml溶液を加えて、室温まで昇温し1時間攪拌した。再度-90℃に冷却して(2, 4, 6-トリイソプロピルフェニル)ジメトキシボラン1.01gを加えた後、昇温し還流下で12時間反応させた。

溶媒を留去してシリカゲルクロマトグラフィ(シクロヘキサン/トルエン)で2回精製し、3, 7-ジブロモ-5-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2, 8-ジオクチルオキシ-5H-ジベンゾ[b, d]ボロール0.47gを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz/ CDCl_3) :

δ (ppm) = 0.89 [t, 6H]、1.1~1.6 [m, 38H]、1.89 [m, 4H]、2.44 [m, 2H]、2.93 [m, 1H]、4.17 [t, 4H]、6.89 [s, 2H]、7.01 [s, 2H]、7.50 [s, 2H]

MS (APCI (+)) : M^+ 781

実施例1 (縮合重合)

<高分子化合物1の合成>

3, 7-ジブロモ-5-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-2, 8-ジオクチルオキシ-5H-ジベンゾ[b, d]ボロール0.41gとN, N'-ビス(4-ブロモフェニル)-N, N'-ビス(4-n-ブチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン0.15gと2, 2'-ビピリジル0.55gとを反応容器に仕込んだ後、反応系内をアルゴンガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒)40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を1.0g加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で3時間反応した。なお、反応は、窒素ガス雰囲気中で行った。

反応後、この溶液を冷却した後、メタノール100ml/イオン交換水200

- m l 混合溶液中にそそぎ込み、約 1 時間攪拌した。次に、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 40 m l に溶解させた。その後、1 N 塩酸 40 m l を加えて 1 時間攪拌し、水層の除去して有機層に 2 % アンモニア水 40 m l を加え、1 時間攪拌した後に水層を除去した。その後、アルミナカラムを通して
- 5 精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 200 m l に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた重合体の収量は 20 m g であった。このポリマーを高分子化合物 1 と呼ぶ。

この高分子化合物 1 のポリスチレン換算数平均分子量は、 6.1×10^3 であり、ポリスチレン換算重量平均分子量は、 9.9×10^3 であった。

10 実施例 2

< 蛍光特性 >

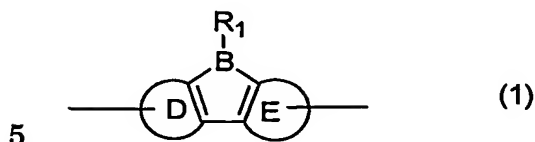
- 高分子化合物 1 の 0.2 w t % クロロホルム溶液を石英上にスピコートして高分子化合物の薄膜を作成した。この薄膜の蛍光スペクトルを、蛍光分光光度計（日立製作所 850）を用いて測定した。強い蛍光を有し、蛍光ピーク波長は 5
- 15 64 n m であった。

産業上の利用可能性

本発明の高分子化合物は発光材料や電荷輸送材料等として使用可能な新規な高分子化合物であり、インク組成物又は高分子発光素子に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. 下記式(1)で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物：



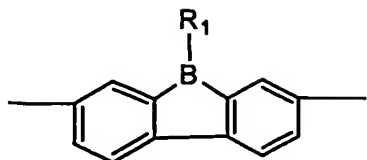
(式中、 R_1 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリー
ル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアル
コキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニ
ル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置
換シリルオキシ基、1価の複素環基又はハロゲン原子を示す；D環及びE環は置
換基を有していてもよい芳香環を示す)。

2. 芳香環が芳香族炭化水素環又は複素芳香環である請求項1記載の高分子化合物。

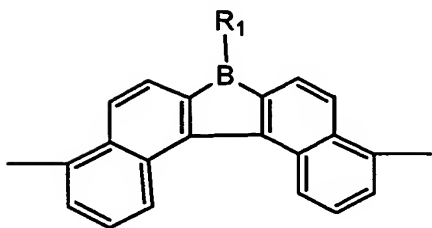
3. 芳香環が芳香族炭化水素環である請求項2記載の高分子化合物。

15 4. 芳香族炭化水素環がベンゼン環、ナフタレン環、又はアントラセン環である請求項2又は3記載の高分子化合物。

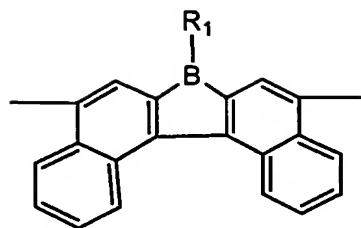
5. 式(1)で示される繰り返し単位が、下記式(2-1)、(2-2)、(2-3)、(2-4)又は(2-5)である請求項4記載の高分子化合物：



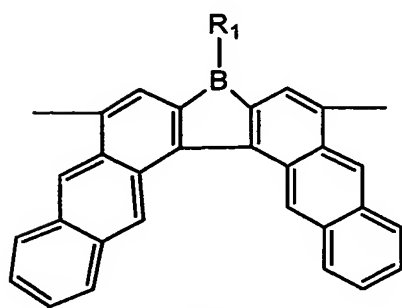
(2-1)



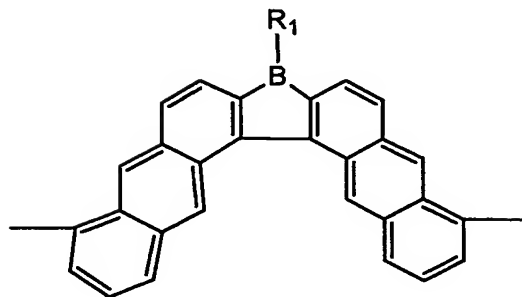
(2-2)



(2-3)



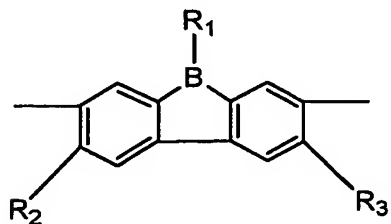
(2-4)



(2-5)

(式中、 R_1 は、式(1)におけるそれと同じ基を表す)。

- 5 6. 繰り返し単位が、下記の式(3)で示される請求項1～5のいずれか一項に記載の高分子化合物：

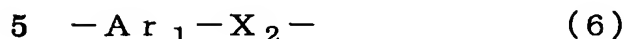
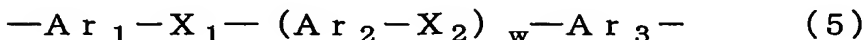


(3)

(式中、 R_1 は、式(1)におけるそれと同じ基を表す； R_2 及び R_3 はそれぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アミノ基又は置換アミノ基を示す)。

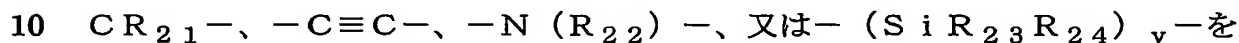
- 10

7. 更に、下記式(4)、式(5)、式(6)又は式(7)で示される繰り返し単位を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の高分子化合物：



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、及び Ar_3 はそれぞれ独立に、アリーレン基、2価の複素環基又は金属錯体構造を有する2価の基を示す； X_1 は、 $-C \equiv C-$ 、 $-N$

$(R_{22})-$ 、又は $-(SiR_{23}R_{24})_y-$ を示す； X_2 は、 $-CR_{20}=$

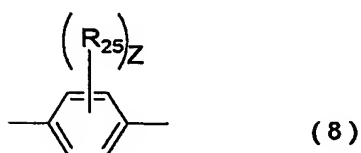


を示す； R_{20} 及び R_{21} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示

す； R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基又はアリールアルキル基を示す； w は0～1の整数を示

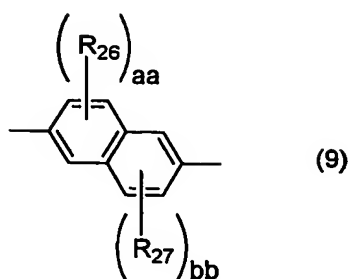
15 す； y は1～12の整数を示す)。

8. 式(4)で示される繰り返し単位が、下記式(8)、(9)、(10)、(11)、(12)又は(13)で示される繰り返し単位である請求項7記載の高分子化合物：

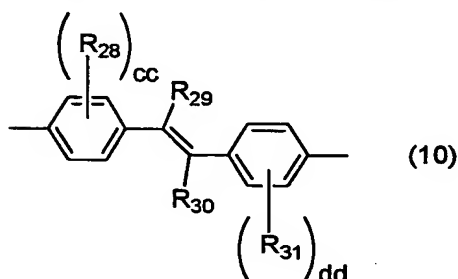


20 (式中、 R_{25} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、

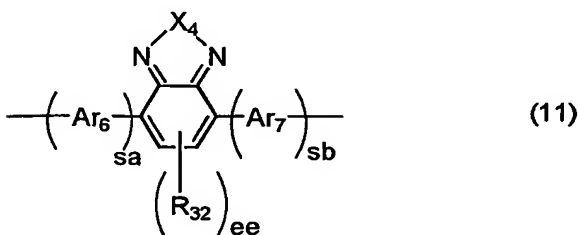
25 イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基又はシアノ基を示す； z は0～4の整数を示す)。



(式中、 R_{26} 及び R_{27} は、それぞれ独立に式 (8) の R_{25} と同じ基を示す；
 $a a$ 及び $b b$ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を示す)。

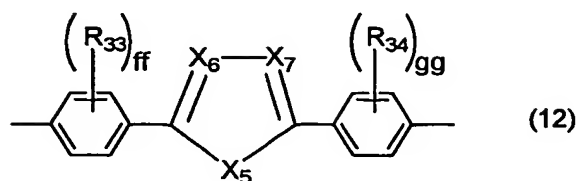


- 5 (式中、 R_{28} 及び R_{31} は、それぞれ独立に式 (8) の R_{25} と同じ基を示す；
 $c c$ 及び $d d$ は、それぞれ独立に 0 ～ 4 の整数を示す； R_{29} 及び R_{30} は、そ
 れぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキ
 シル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を示す)。

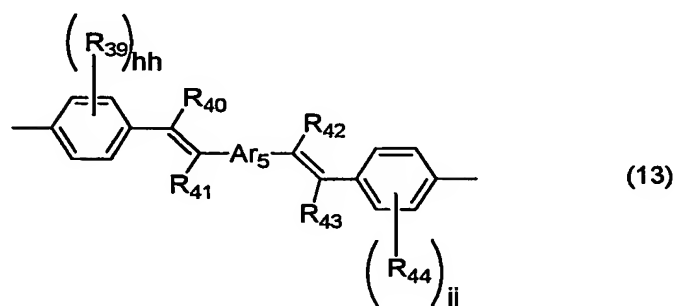


- 10 (式中、 R_{32} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、
 アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ
 基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、
 アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、
 アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1 価の複素環基、カルボキシ
 15 ル基、置換カルボキシル基又はシアノ基を示す； $e e$ は 0 ～ 2 の整数を示す；
 $A r_6$ 及び $A r_7$ はそれぞれ独立に、アリーレン基、2 価の複素環基又は金属
 錯体構造を有する 2 価の基を示す； $s a$ 及び $s b$ はそれぞれ独立に 0 又は 1 を示

す； X_4 は、O、S、SO、 SO_2 、Se、又はTeを示す）。

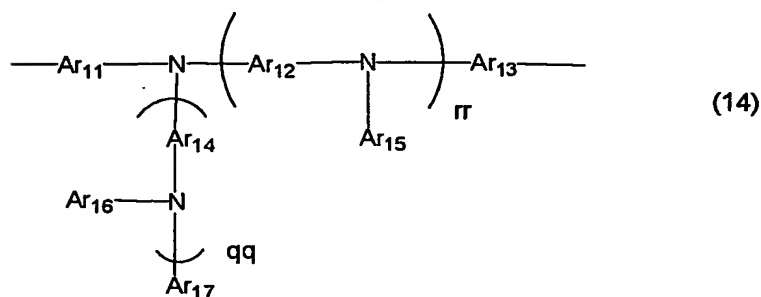


- (式中、 R_{33} 及び R_{34} は、それぞれ独立に式(8)の R_{25} と同じ基を示す；
 ff 及び gg はそれぞれ独立に0～4の整数を示す； X_5 は、O、S、SO、
 5 SO_2 、Se、Te、 $N-R_{35}$ 、又は $SiR_{36}R_{37}$ を示す； X_6 及び X_7 は、
 それぞれ独立にN又は $C-R_{38}$ を示す； R_{35} 、 R_{36} 、 R_{37} 及び R_{38} はそれ
 ぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基又は1個
 の複素環基を示す)。



- 10 (式中、 R_{39} 及び R_{44} は、それぞれ独立に式(8)の R_{25} と同じ基を示す；
 hh 及び jj はそれぞれ独立に0～4の整数を示す； R_{40} 、 R_{41} 、 R_{42} 及び
 R_{43} は、それぞれ独立に式(10)の R_{29} と同じ基を示す； Ar_5 はアリーレ
 ン基、2個の複素環基又は金属錯体構造を有する2個の基を示す)。

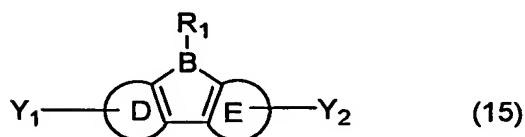
9. 式(5)で示される繰り返し単位が、下記式(14)で示される繰り返
 15 し単位である請求項7記載の高分子化合物：



(式中、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 及び Ar_{14} は、それぞれ独立にアリーレ

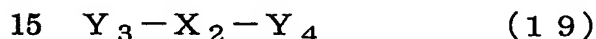
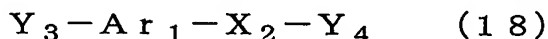
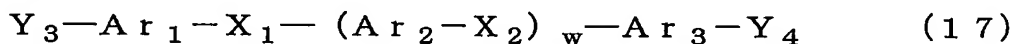
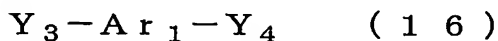
ン基又は2価の複素環基を表す； Ar_{15} 、 Ar_{16} 及び Ar_{17} は、それぞれ独立にアリール基又は1価の複素環基を表す； q 及び r はそれぞれ独立に0又は1を表し、 $0 \leq q + r \leq 1$ である）。

10. 式(15)で示される化合物を原料の一つとして用いて縮合重合させることを含んでなる請求項1～9のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法。



(D環、E環及び R_1 は前記と同じ意味を表す； Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立に、縮合重合反応に関与する置換基を表す)。

11. 式(15)で示される化合物に加えて、下記式(16)～(19)のいずれかで示される化合物を縮合重合させることを含んでなる請求項7～9のいずれか一項に記載の高分子化合物の製造方法：



(式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 w 、 X_1 、及び X_2 は前記と同じ意味を表す； Y_3 、及び Y_4 はそれぞれ独立に縮合重合反応に関与する置換基を示す)。

12. Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 がそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基又はアリールアルキルスルホネート基であり、ゼロ価ニッケル錯体を用いて縮合重合を行う請求項10又は11記載の方法。

13. Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、及び Y_4 がそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸基、又はホウ酸エステル基であり、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基及びアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計と、ホウ酸基及びホウ酸エステル基のモル数の合計の比が実質的に1であり、ニッケル触媒又はパラジウム触媒を用いて縮合重合を行う請求項10又は11記

載の方法。

14. 正孔輸送材料、電子輸送材料、及び発光材料からなる群から選ばれる少なくとも1種類の材料化合物と請求項1～9のいずれか一項に記載の高分子化合物の少なくとも1種類を含有することを特徴とする組成物。

5 15. 請求項1～9のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有することを特徴とするインク組成物。

16. 粘度が25℃において1～20 mPa・sである請求項15記載のインク組成物。

10 17. 請求項1～9のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有する発光性薄膜。

18. 請求項1～9のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有する導電性薄膜。

19. 請求項1～9のいずれか一項に記載の高分子化合物を含有する有機半導体薄膜。

15 20. 陽極及び陰極からなる電極間に、請求項1～9のいずれか一項に記載の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする高分子発光素子。

21. 請求項1～9のいずれか一項に記載の高分子化合物を含む層が発光層である請求項20記載の高分子発光素子。

20 22. 発光層が更に正孔輸送性材料、電子輸送性材料又は発光材料を含む請求項21記載の高分子発光素子。

23. 請求項20～22のいずれか一項に記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

24. 請求項20～22のいずれか一項に記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

25 25. 請求項20～22のいずれか一項に記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

26. 請求項20～22のいずれか一項に記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

JP03/08050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G61/10, 61/12, H05B33/14, C09K11/06, C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G61/10, 61/12, H05B33/14, C09K11/06, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1043382 A2 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 October, 2000 (11.10.00), Claims & JP 2001-3045 A Claims	1-26
A	WO 03/000821 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 January, 2003 (03.01.03), Claims & JP 2001-181618 A Claims	1-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2003 (17.09.03)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08050

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/49768 A2 (Cambridge Display Technology Ltd.), 12 July, 2001 (12.07.01), Claims & JP 2003-519266 A Claims	1-26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/10, 61/12, H05B33/14, C09K11/06,
C09D11/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G61/10, 61/12, H05B33/14, C09K11/06,
C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1043382 A2 (Sumitomo Chemical Company, Ltd.) 2000. 10. 11、特許請求の範囲 & JP 2001-3045 A、特許請求の範囲	1-26
A	WO 03/000821 A1 (住友化学工業株式会社) 2003. 01. 03、特許請求の範囲 & JP 2001-181618 A、特許請求の範囲	1-26
A	WO 01/49768 A2 (Cambridge Display Technology Ltd.) 2001. 07. 12、特許請求の範囲	1-26

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8 2.1 5

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 & JP 2003-519266 A、特許請求の範囲	関連する 請求の範囲の番号